

Über nukleophile Substitutionsreaktionen am Silicium

von

JOACHIM HUNDECK

1961

Über nukleophile Substitutionsreaktionen am Silicium

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Joachim Hundeck

aus

Hindenburg

April 1961



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 21. JUNI 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1956 bis Juli 1958 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon W i b e r g

gebührt an dieser Stelle besonderer Dank für seine stetige großzügige Förderung und Unterstützung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555223_0055

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung

<u>1. Zur Elektronentheorie der Substitution kovalenter Verbindungen</u>	1
<u>2. Verlauf der Substitutionsreaktionen am Silicium</u>	4

Beschreibung der Ergebnisse

<u>1. Ersatz an Silicium gebundenen Halogens</u>	9
1.1. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Acylgruppen	9
1.1.1. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Dicarbonsäuren	10
1.1.2. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Dicarbonsäure-derivaten	13
1.1.3. Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Salicylsäure	19
1.1.4. Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Acetamid	22
1.2. Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylestern	23
1.2.1. Pyrolyse der Silylester von Oxalsäure und deren Substitutionsprodukten	26
1.2.2. Nachweis der Struktur von Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester aus Ultrarot-Aufnahmen	31
1.2.3. Pyrolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester	32
1.2.4. Deutungsversuch der Pyrolyse des Malonsäure-silyl-esters unter Berücksichtigung von Ultrarot-Spektren	35
1.3. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Aminogruppen	36
1.3.1. Nomenklatur und Charakteristik der Aminoverbindungen des Siliciums	36
1.3.2. Umsetzung von Phenyl-chlor-silanen mit Diäthylamin	39
1.3.3. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Diäthylamin	42

Versuch 12: Darstellung von Salicylsäure-trimethylsilyl- ester aus Trimethyl-chlor-silan und Salicyl- säure	98
Versuch 13: Darstellung von Trimethylsilyl-acetamid aus Trimethyl-chlor-silan und Acetamid	99
1.2. Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylethern	100
Versuch 14: Thermische Zersetzung von Oxalsäure-bis(tri- methylsilyl)-ester	100
Versuch 15: Thermische Zersetzung von Äthyloxalsäure- trimethylsilyl-ester	101
Versuch 16: Decarboxylierung von N-Diäthyl-oxamidsäure- trimethylsilyl-ester	104
Versuch 17: Thermische Zersetzung von Malonsäure-bis(tri- methylsilyl)-ester	104
Versuch 18: Wiederholung von Versuch 17 bei veränderten Reaktionsbedingungen	106
1.3. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Aminogruppen	107
Versuch 19: Darstellung von Triphenyl-diäthylamino-silan aus Phenyl-trichlor-silan	107
Versuch 20: Darstellung von Triphenyl-diäthylamino-silan aus Diphenyl-dichlor-silan	109
Versuch 21: Darstellung von Trimethyl-diäthylamino-silan aus Trimethyl-chlor-silan und Diäthylamin	110
Versuch 22: Darstellung von Dimethyl-bis(diäthylamino)- silan aus Dimethyl-dichlor-silan und Diäthylamin	111
Versuch 23: Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan aus Silicium-tetrachlorid und Dimethylamin	112
Versuch 24: Umsetzung von Silicium-tetrachlorid mit Dimethylamin in Triäthylamin	112
Versuch 25: Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan aus Silicium-tetrabromid und Dimethylamin	113
Versuch 26: Darstellung von Dimethylamino-tribrom-silan aus Silicium-tetrabromid und Dimethylamin	114

2. Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch

<u>Acylgruppen</u>	115
2.1. Reaktion von Aminosilanen mit starken Säuren	115
Versuch 27: Darstellung von Diäthylamino-trichlor-silan aus Bis(diäthylamino)-dichlor-silan und Chlorwasserstoff	115
Versuch 28: Darstellung von Tribrom-monochlor-silan aus Tribrom-dimethylamino-silan und Chlorwasser- stoff	115
Versuch 29: Darstellung von Salpetersäure-trimethylsilyl- ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Salpetersäure	117
Versuch 30: Pyrolyse von Salpetersäure-trimethylsilyl- ester	118
Versuch 31: Umsetzung von Diäthylamino-trichlor-silan mit Salpetersäure	118
2.2. Reaktion von Aminosilanen mit mittelstarken Säuren . .	119
Versuch 32: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)- ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Oxalsäure	119
Versuch 33: Wiederholung von Versuch 32 mit einem Oxal- säure-Überschuß	121
Versuch 34: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)- ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und saurem Diäthylammonium-oxalat	121
Versuch 35: Wiederholung von Versuch 34 bei verminderter Temperatur	122
Versuch 36: Darstellung von Oxalsäure-dimethylsilylen- ester aus Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan und Oxalsäure	123
Versuch 37: Einwirkung von Trimethyl-diäthylamino-silan auf Oxamidsäure	124
Versuch 38: Darstellung von N-Diäthyl-oxamidsäure-trime- thylsilyl-ester aus Trimethyl-diäthylamino- silan und N-Diäthyl-oxamidsäure	124

Versuch 39: Darstellung von Äthylloxalsäure-trimethylsilyl- ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Äthylloxalsäure	125
Versuch 40: Darstellung von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)- ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Malonsäure	126
2.3. Reaktion von Aminosilanen mit schwachen Säuren	127
Versuch 41: Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-silan auf Blausäure im Einschlußrohr	127
Versuch 42: Durchleiten von Blausäure durch erhitztes Tetrakis(dimethylamino)-silan	127
Versuch 43: Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-silan auf Blausäure im Vakuum	128
Versuch 44: Darstellung von Trimethyl-(iso)ciano-silan aus Trimethyl-diäthylamino-silan, Trimethyl-chlor- silan und Blausäure	129
Versuch 45: Darstellung von Dimethyl-di(iso)ciano-silan aus Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan, Dime- thyl-dichlor-silan und Blausäure	130
Versuch 46: Wiederholung von Versuch 45 im Einschlußrohr .	131
Versuch 47: Umsetzung von Dichlor-bis(diäthylamino)-silan mit Blausäure	132
2.4. Zum Chemismus der Reaktion von Aminosilanen mit Säuren	133
Versuch 48: Reaktion von Triphenyl-diäthylamino-silan mit o,o'-disubstituierten Nitrophenolen	133
Versuch 49: Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)-silan mit Pikrinsäure	134
<u>Zusammenfassung</u>	136
<u>Literaturverzeichnis</u>	148

Einleitung

1. Zur Elektronentheorie der Substitution kovalenter Verbindungen.

Aus den Anschauungen, zu welchen im Jahre 1916 auf Grund des Bohr'schen Atommodells W. KOSSEL ¹⁾ bezüglich der Ionenbindung und gleichzeitig G.N. LEWIS ²⁾ bezüglich der Atombindung gelangten, entwickelte sich die Elektronentheorie der Valenz ³⁾, in der Folgezeit maßgeblich durch Arbeiten von L. PAULING ⁴⁾ gefördert. Auf dieser modernen Valenzlehre aufbauend konnte versucht werden, auch die Vorgänge bei chemischen Reaktionen von Siliciumverbindungen theoretisch zu deuten.

Die Bindungen, die das Silicium einzugehen vermag, sind entsprechend seiner Stellung im Periodensystem überwiegend kovalent. Umsetzungen so aufgebauter Verbindungen, die man zunächst wohl mit Reaktionen organischer Stoffe in Analogie zu setzen geneigt ist, nehmen in der Entwicklung der anorganischen Chemie einen immer breiteren Raum ein. Ihrem Ablauf widmete man jedoch lange Zeit hindurch ganz im Gegensatz zur organischen Chemie, auf deren Gebiet solche Reaktionen dominieren, relativ wenig Beachtung.

Die Mehrzahl der am Silicium ablaufenden Umsetzungen läßt sich in die Kategorie der Substitutionsreaktionen einordnen. In der von C.K. INGOLD ⁵⁾ eingeführten Weise unterscheidet man elektrophile und nukleophile Prozesse dieser Art, welche zusätzlich noch durch die Reaktionsordnung, die ihren Verlauf bestimmt, gekennzeichnet werden.

Außerhalb der organischen Chemie wurde die Erforschung des Ersatzes von Atomen oder Atomgruppen eines Moleküls durch andere derartige Teilchen oder durch Ionen in größerem Maßstab zu-

1) W. KOSSEL, Ann. Phys. (4) 49, 229 (1916).

2) G.N. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 38, 762 (1916).

3) Vgl. N.V. SIDGWICK, The Electronic Theory of Valency, Oxford Univ. Press, London 1927.

4) Zusammengefaßt bei L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.

5) S. dazu C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1953.

nächst innerhalb der Komplexchemie unternommen ⁶⁾. Die Reaktionsordnung kommt bei koordinativen Verbindungen in einer Änderung der Koordinationszahl des Zentralatoms im Übergangszustand zum Ausdruck. Mit der Möglichkeit ihrer Bestimmung ist ein zusätzliches Kriterium für den Mechanismus einer Reaktion gegeben.

Doch gelingt dessen Festlegung oft weder auf Grund der Reaktionsordnung, die mit der Kinetik nicht in Einklang zu stehen braucht ⁷⁾, noch durch Ermittlung einer Änderung der Koordinationszahl, etwa wenn das Intermediärprodukt extrem kurze Lebensdauer besitzt. Andere Hilfsmittel, wie die Verfolgung der stereochemischen Verhältnisse, besitzen nicht immer - aus einer Analogie zu gewissen für organische Reaktionen geltenden Gesetzmäßigkeiten ableitbare - Gültigkeit ⁸⁾. So muß oftmals in einer Veränderung der strukturellen Gegebenheiten bei den Reaktionspartnern und im Reaktionsmedium, einschließlich der Beobachtung isotopischer Effekte, die letzte Möglichkeit gesehen werden, spezielle Hinweise für die Wahrscheinlichkeit des einen oder des anderen Mechanismus bestimmter Reaktionen zu gewinnen.

Einen der größten Komplikationsfaktoren bei der Deutung des Verlaufs von Substitutionsreaktionen stellt die neuerdings erwiesene Existenz von Übergängen zwischen reinen S_N1 - und S_N2 -Mechanismen dar ⁸⁾. Dabei ist sowohl an Intermediärformen zwischen beiden Extremen als auch an einen simultan erfolgenden Ablauf beider innerhalb ein und derselben Umsetzung zu denken.

Für die Erfordernisse der Komplexchemie geben F. BASOLO und R.G. PEARSON ⁶⁾ als zusätzliche Charakterisierungsmöglichkeit für nukleophile Substitutionen den Begriff der "unterteilten" (lim), d.h. in nachweisbare Einzelschritte zerlegbaren, Mechanismen (vgl. umstehende Übersicht) an, der von L. WILPUTTE-STEINERT und Mitarbeitern ⁹⁾ im Jahre 1955 zur Kennzeichnung bestimmter

6) Eine ausführliche Darstellung und Literaturangaben sind dem Buch von F. BASOLO u. R.G. PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley & Sons, New York 1958 zu entnehmen.

7) Vgl. A.A. FROST u. R.G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, New York 1953.

+) Vgl. die Ausführungen im folgenden Abschnitt 2.

8) Wegen Einzelheiten und früheren Literaturangaben s. V. GOLD, J. chem. Soc. 1956, 4633.

9) L. WILPUTTE-STEINERT, P.J.C. FIERENS u. H. HANNAERT, Bull. Soc. chim. Belg. 64, 628 (1955).

S_N2 -Prozesse eingeführt worden war. Als Beispiel solcher mit S_N2 (lim) bezeichneter Reaktionen kann die Hydrolyse mancher Ester, Amide, Anhydride und Säurehalogenide angesehen werden, wenn bei ihnen der RG-bestimmende Schritt nur in der Ausbildung der neuen Bindung besteht, worauf die alte mit nicht meßbarer Geschwindigkeit gelöst wird.

Aus dem in Tabelle 1 wiedergegebenen Schema sind die Merkmale zu entnehmen, die den so zusätzlich unterteilten Substitutionsprozessen zugeschrieben werden ⁺⁾ .

Klassifizierung nukleophiler Substitutionsreaktionen.

<u>S_N1(lim)</u>	<u>S_N1</u>	<u>S_N2</u>	<u>S_N2(lim)</u>
<u>Bindungslösung im RG-bestimmenden Schritt</u>			
weitgehend	weitgehend	feststellbar	nicht erfolgend
<u>Bindungsbildung im RG-bestimmenden Schritt</u>			
nicht erfolgend	evtl. geringfügig	feststellbar	weitgehend
<u>Anzeichen intermediär erniedrigter Koordinationszahl</u>			
definiert	unbestimmt	nicht vorhanden	nicht vorhanden
<u>Anzeichen intermediär erhöhter Koordinationszahl</u>			
nicht vorhanden	nicht vorhanden	unbestimmt	definiert

Tabelle 1

Zur Erörterung der Substitutionsreaktionen am Silicium erscheint es im Hinblick auf dessen potentielle d-Niveaus in der äußeren Elektronenschale notwendig, auf die unterschiedlichen Verhältnisse, die sich bei einem Vergleich mit der Kohlenstoff-Chemie ergeben, hinzuweisen. Im Gegensatz zum Kohlenstoff einerseits führt die Einbeziehung dieser orbitals zur erleichterten Bildung von Intermediärprodukten mit erhöhter Koordinationszahl

⁺⁾ Nach F. BASOLO u. R.G. PEARSON ⁶⁾.

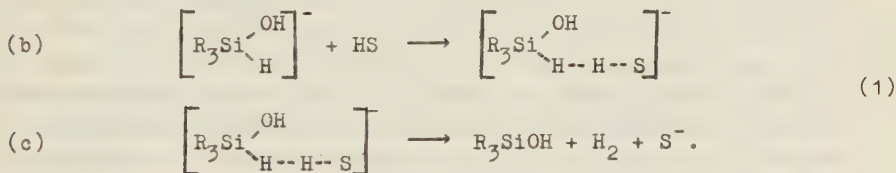
beim Angriff nukleophiler Agentien. Andererseits läßt die Einwirkung solcher Teilchen im allgemeinen keine stabilen Verbindungen entstehen, wie sie etwa auftreten, wenn innere d-Bahnen unbesetzt geblieben sind.

Die größtmögliche Analogie besteht, wie im folgenden Abschnitt näher ausgeführt wird, zu entsprechenden Substitutionsreaktionen des Bors, dessen freie p-Niveaus allerdings graduelle Unterschiede in der Wirkungsweise im Vergleich zum Silicium bedingen.

2. Verlauf der Substitutionsreaktionen am Silicium.

Die Ausbildung ähnlicher pentavalenter Zwischenstufen, die der Fähigkeit des Siliciums zur Erweiterung seiner Valenzschale über die Zahl von 8 Elektronen hinaus entspringt⁺), wird auch für andere Reaktionen von Silylderivaten, wie Solvolyse der Si-Hal-Bindung in Organo-halogen-silanen R_3SiX ($X = F, Cl$)^{13a-d}) oder Ersatz an Silicium gebundener organischer Reste R' in Verbindungen R_3SiR' ^{13e,f}) sowie auch einer Methylgruppe in Hexamethyl-disiloxan $(Me_3Si)_2O$ ^{13g}) mittels starker Basen, angenommen.

Auf Grund von Studien über die Wirkung isotopischer Substitution des Wasserstoffs in den Reaktionspartnern auf die Reaktionsgeschwindigkeit reagiert das Primär-Addukt unter Mitwirkung des Solvens rasch zu den Endprodukten weiter¹⁴):



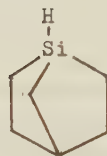
Die Struktur (b) in Gl.(1a), welche durch "Vorderseitenangriff" des Hydroxyl-Ions zustande kommt, ist beim Silicium möglich. Beispielsweise liefert die Umsetzung des (+)-Phenyl-naphthylmethyl-deutero-silans (I) mit Lithium-aluminium-wasserstoff das (+)-Phenyl-naphthyl-methyl-silan (II) mit erhaltener Konfigura-

- ⁺) Dieses Postulat wurde bereits vor mehr als 30 Jahren von N.V. SIDGWICK aufgestellt, vgl. 3), S. 159-160.
- 13) a. C.G. SWAIN, R.M. ESTEVE JR. u. R.H. JONES, J. Amer. chem. Soc. 71, 965 (1949);
 b. H.H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5802 (1951);
 c. A.D. ALLEN, J.C. CHARLTON, C. EABORN u. G. MODENA, J. chem. Soc. 1957, 3668;
 d. A.D. ALLEN u. G. MODENA, J. chem. Soc. 1957, 3671;
 e. C.R. HAUSER u. C.R. HANCE, J. Amer. chem. Soc. 73, 5846 (1951);
 f. H. GILMAN, A.G. BROOK u. L.S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 75, 4531 (1953);
 g. W.S. TATLOCK u. E.G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 72, 528 (1950).
- 14) a. L. KAPLAN u. K.E. WILZBACH, J. Amer. chem. Soc. 77, 1297 (1955);
 b. L.H. SOMMER u. Mitarb., 135. Meet. Amer. chem. Soc., Apr. 1959, Abstr. Nr. 62/63; Angew. Chem. 71, 532 (1959).

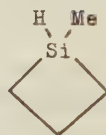
tion 15):



L.H. SOMMER und Mitarbeiter 16) konnten zeigen, daß 1-Sila-bicyclo-heptan (III) (10^3) und 1-Sila-1-methyl-cyclo-butan (IV) (10^4 - 10^5) in alkalischer Lösung mit einer gegenüber Triäthyl-silan (10^0) erhöhten Geschwindigkeit hydrolysieren.

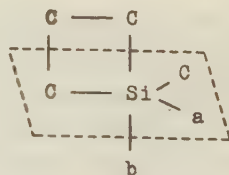


III



IV

Da S_N2 -Reaktionen am Brückenkopf-C-Atom bicyclischer Systeme generell unmöglich sind 17), läßt sich der Unterschied zwischen dem Verhalten eines solchen C-Atoms und dem eines an seine Stelle getretenen Si-Atoms durch Teilnahme der d-Zustände des Siliciums, welche einen bipyramidalen Übergangszustand (V) mit 5 sp^3d -Bindungen gestatten 18), sowie auch aus dem größeren Radius des Si- verglichen mit dem des C-Atoms deuten.

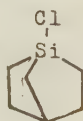


V

Im $Si(5)$ -Komplex können die beiden Strukturen $OH = a$ und $OH = b$ vorliegen. Am Modell dieses Adduktes (vgl. das bei der nebenstehenden

Zeichnung in die Ebene projizierte schematische Bild desselben) sind die strukturell bedingten Reaktivitäts-Beziehungen, die sich aus den in Klammern gesetzten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse verschiedener Silane (s.o.) ergeben, als Aus-

- 15) L.H. SOMMER u. C.L. FRYE, J. Amer. chem. Soc. 81, 1013 (1959).
 16) L.H. SOMMER, O.F. BENNETT, P.G. CAMPBELL u. D.R. WEYENBERG, J. Amer. chem. Soc. 79, 3295 (1957).
 17) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 72, 147 (1960).
 18) Analog dürfte die Umsetzung von 1-Sila-1-chlor-bicyclo-heptan mit Hydroxyl-Ionen erfolgen: L.H. SOMMER u. O.F. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1008 (1957).



druck folgender Faktoren zu erklären ¹⁶⁾: (1) Erleichterte Bildung von Si(5) resultiert aus den durch Ringbildung zusammenge-drängten Gruppen am Si(4), wodurch der Weg für den Angriff des Agens freier wird. (2) Ringspannungen (sog. I-Strain ¹⁹⁾) in Si(5). (3) Sterische Spannungen im Si(5)-Komplex im Vergleich zum Si(4), hervorgerufen durch die Häufung von Liganden in ersterem.

Die genannten Faktoren dürften jedoch zur erschöpfenden allgemeingültigen Erklärung der Vorgänge kaum ausreichen. Die Anhäufung von Liganden um ein Si-Atom stellt nämlich allein keine Voraussetzung für mangelnde Stabilität dar, wie u.a. zahlreiche Amin-Addukte, beispielsweise $\text{SiX}_4 \cdot \text{Py}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und m.E. $\text{SiJ}_4 \cdot \text{Py}_4$ ²⁰⁾ (vgl. dazu 2.4.1.), zeigen. Die in das Si(4)-Molekül eintretende Gruppe wirkt offenbar jedoch in vielen Fällen der von L. PAULING ⁺) postulierten "Elektroneutralitätsregel" entgegen, beeinflußt aber jedenfalls die Resonanz im Molekül, wie sie z.B. ebenfalls von PAULING ⁺) aus den Bindungsabständen vieler Si-X-Bindungen ($\text{X} = \text{Halogen}, \text{Wasserstoff}$) gefolgert wurde.

Die dadurch verursachte Störung begünstigt dann wohl eine Stabilisierung der Verhältnisse, indem einer dieser der "Elektroneutralität" entgegenwirkenden Liganden wieder abgespalten wird. Ist letzterer nicht mit dem neu in den Molekülverband aufgenommenen identisch, so erfolgte eine äußerlich erkennbare Substitution des ursprünglichen Moleküls.

Die nachstehend aufgeführten 3 Postulate fassen die bisherigen Resultate der Erforschung des Mechanismus nukleophiler Substitutionsreaktionen am Silicium zusammen ¹⁸⁾: (1) Viele nukleophile Substitutionsreaktionen am Silicium verlaufen unter Bildung einer Additionsverbindung mit dem Agens. (2) Die Geometrie dieses Komplexes ist der einer trigonalen Bipyramide angenähert (PCl_5 und PF_5 besitzen im Dampfzustand diese Struktur ²¹⁾),

19) H.C. BROWN u. M. BORKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 74, 1894 (1952).

20) U. WANNAGAT, R. SCHWARZ, H. VOSS u. K.G. KNAUFF, Z. anorg. Chem. 277, 73 (1954).

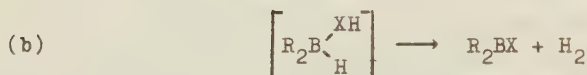
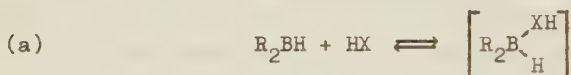
⁺) Vgl. L. PAULING ⁴⁾, S. 270 f. bzw. 310 f.

21) Diskussion der Geometrie und Bindungsverhältnisse von PCl_5 und PF_5 findet sich bei Th. MOELLER, Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1952, S. 626.

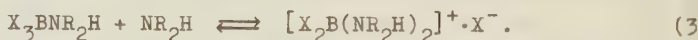
die Bindung erfolgt unter sp^3d -Hybridisierung. (3) Die eintretende und die zu substituierende Gruppe müssen sich im bipyramidalen Übergangszustand nicht diametral gegenüberstehen, sie können statt dessen mit dem zentralen Si-Atom einen Winkel von nahezu 90° bilden.

Von dieser Kategorie, die nach Tabelle 1 (S.3) als $S_N2(lim)$ zu bezeichnen wäre, abweichende Mechanismen sind bisher kaum diskutiert worden, doch können solche speziell bei Reaktionen stabiler Si-Addukte mit mehr als 5 Liganden am Silicium vorerst nicht ausgeschlossen werden ²²⁾.

Auch beim Bor, das nach den vorstehenden Ausführungen als Vergleichsobjekt am geeignetsten erscheint, ist offensichtlich noch ein anderer als der beim B(3) beobachtete Mechanismus nukleophiler Substitutionsreaktionen ($X = \text{Hal}, \text{OH}, \text{NH}_2$):



möglich ($X = \text{Hal}$, von F nach J ansteigende Tendenz der Verlagerung des Gleichgewichts auf die rechte Seite ²³⁾):



22) Beispielsweise reagieren die bereits erwähnten Pyridin-Komplexe von Halogen-silanen ²⁰⁾ mit $H\text{Hal}$ unter Halogenaustausch, vgl. U. WANNAGAT, Bericht zur wissenschaftl. Tagung anlässlich des 10-jährigen Bestehens des Fonds d. chem. Industrie, München 1960, S. 46.

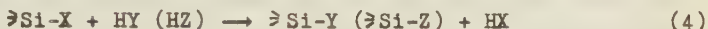
23) P. BUCHHEIT, Dissertation, Univ. München 1942.

Beschreibung der Ergebnisse

1. Ersatz an Silicium gebundenen Halogens.

1.1. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Acylgruppen.

Die Substitution von Acylgruppen X in Acylsilanen R_4-nSiX_n mittels freier Säuren (HY) und protonaktiver Substanzen (HZ):



bietet immer noch neue Synthesemöglichkeiten. Das zeigt z.B. folgender Beitrag zu diesem Gebiet, der als Ergänzung der später zu schildernden Versuche über allgemeiner anwendbare Darstellungsverfahren für Silylderivate von Dicarbonsäuren zu werten ist, da er einen bequemen Weg zur Gewinnung einzelner solcher Substanzen aufzeigt.

Andererseits werden jedoch gerade daraus auch die Grenzen des durch dieses Verfahren (4) Erreichbaren deutlich, zumal bereits zahlreiche die Darstellung solcher Dicarbonsäure-derivate betreffende Versuche anderer Bearbeiter wenig erfolgreich verliefen ⁺). Im einzelnen sind dies die Arbeiten über Einwirkung von Dicarbonsäuren auf Silicium-tetrachlorid ^{24a)}, sowie über dessen Reaktion mit Terephthalsäure ^{24b)} und anderen Dicarbonsäuren, deren Umsetzung mit Silicium-tetrabromid ebenfalls versucht wurde ^{24c)}.

Die Ausführungen zu den Umsetzungen nach (4) sollen also hier mit dazu beitragen, die vielseitigere Anwendbarkeit jener nachfolgend zu beschreibenden Verfahren (s. Kapitel 2.2.) durch die so gegebene Vergleichsmöglichkeit hervorzuheben.

⁺) Zu den wenigen bisher zugänglich gewordenen Silylestern von Dicarbonsäuren gehört der Bis(monobrom)-malonsäure-silylester $[\text{Si}(\text{OOC}\cdot\text{CH}(\text{Br})\cdot\text{COO})_2]_x$, der durch Einwirkung von Monobrom-malonsäure $\text{CH}(\text{Br})(\text{COOH})_2$ auf Silicium-tetrachlorid SiCl_4 in Benzol/Äther erhalten wurde ^{24c)}. Auf entsprechende Weise gelang auch die Darstellung von Silylestern der Diphensäure $o,o'-(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH})_2$, denen es jedoch an einer hinreichenden Charakterisierung mangelt ^{24c)}.

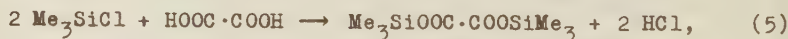
24) a. R.E. MONTONNA, J. Amer. chem. Soc. 49, 2114 (1927);
b. H. MÜHLBAUER, Diplomarbeit, Univ. München 1953;
c. A. POHLMAYER, Diplomarbeit, Univ. München 1956.

1.1.1. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Dicarbonsäuren.

Zum Unterschied von den letztgenannten Autoren behandelten die eigenen Versuche Reaktionen einiger Dicarbonsäuren (und Derivaten von solchen) mit Organo-chlor-silanen $R_{4-n}SiCl_n$. Nach A. POHLMAYER^{24c)} sollen nämlich die Synthesemöglichkeiten mit zweibasigen Carbonsäuren weitgehend eine Funktion ihrer Löslichkeit sein. Letztere dürfte, da ohne besonderes Lösungsmittel gearbeitet wurde, in Alkyl-chlor-silanen $R_{4-n}SiCl_n$ besser sein als in Silicium-tetrachlorid $SiCl_4$.

Beim Übergang von Trialkyl-chlor-silan R_3SiCl zu Dialkyl-dichlor-silan R_2SiCl_2 u.s.w. ließe sich ferner die Tendenz der Chlorsilane, mit Dicarbonsäuren zu reagieren, verfolgen, von der erwartet werden kann, daß sie vom Trialkyl-chlor-silan R_3SiCl zum Silicium-tetrachlorid $SiCl_4$ hin abnimmt.

Oxalsäure. 0,1 Mol wasserfreie Oxalsäure reagierten bei 6-stündigem Kochen unter Rückfluß mit einem Überschuß von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl (Sdp. 57° , Badtemperatur bis 150° ansteigend) in 94 %iger Ausbeute zu einer farblosen, kristallinen Verbindung vom Schmelzpunkt $62-63^\circ$ (Versuch 1), die sich durch Analysen als Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester, entstanden gemäß:



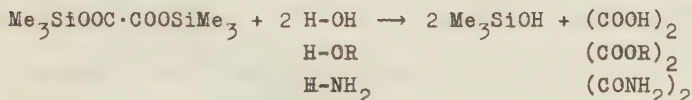
auswies (weitere Darstellungsmöglichkeiten für diese Verbindung s. 1.1.2. u. 2.2.):

	MG	% Sre. ^{†)}	% Si	Fp.
gef.	232,9	38,29	24,11	$62-63^\circ$
ber.	234,4	38,42	23,95	

Die Substanz war sehr hydrolyse-empfindlich. Offen aufbewahrt überzogen sich die vorher durchscheinenden Kristalloberflächen rasch mit einer weißen Oxalsäurekruste und glichen danach

^{†)} Mit % Sre. ist jeweils der Gehalt an der den einzelnen Silyl-estern zugrunde liegenden Säure, welche bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzt wird, hier % $(COOH)_2$, gemeint.

in ihrem Aussehen den sog. "verwitterten" Salzhydraten. Alkohol und Ammoniak, letzteres in Ätherlösung, reagierten mit dem Ester gleichfalls augenblicklich unter Bildung von Trimethyl-silanol Me_3SiOH (bzw. Hexamethyl-disiloxan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$) und Oxalsäureester bzw. Oxamid:

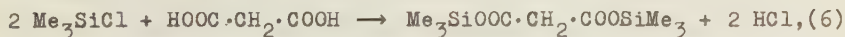


Es gelang nicht, die bei dieser Solvolyse primär zu erwartenden partiellen Solvolyseprodukte, Oxalsäure-trimethylsilyl-ester (Trimethylsilyl-oxalsäure) $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH}$, Oxalsäure-trimethylsilyl-alkylester (Alkyloxalsäure-trimethylsilyl-ester) $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOR}$ und Oxamidsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONH}_2$, zu isolieren.

Nach Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester bei Raumtemperatur konnte der Ester unverändert wiedergewonnen werden. Eine Thiolyse der Verbindung trat somit nicht ein.

Unter ähnlichen Bedingungen wie oben (Versuch 1) mit Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 behandelt, veränderte sich Oxalsäure nicht (Versuch 2). Danach scheint die Vermutung einer abnehmenden Reaktionstendenz der Alkyl-chlor-silane $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit zunehmendem Chlorgehalt zuzutreffen.

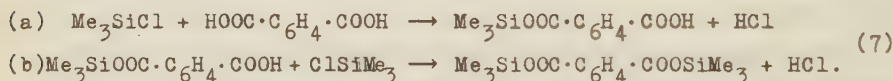
Malonsäure. 0,1 Mol Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ bildeten, in gleicher Weise wie vorher Oxalsäure 9 Stunden lang unter lebhafter HCl-Entwicklung mit überschüssigem Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl gekocht, in 95 %iger Ausbeute ebenfalls den Bis(trimethylsilyl)-ester (Versuch 3) nach der Gleichung



bei dessen Destillation auch unter vermindertem Druck an der Wasserstrahlpumpe - der Ester ist im Gegensatz zum festen Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester flüssig - bereits Zersetzung eintrat (über deren Verlauf s. 1.2.4.). Die Reinigung konnte daher nur im Hochvakuum vorgenommen werden:

	MG	% Sre.	Kp.
gef.	253,5	41,34	51-54°/HV
ber.	248,4	41,91	

Phthalsäure. Schließlich wurden aus der Reihe der aromatischen Dicarbonsäuren 0,1 Mol Phthalsäure $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 40 Stunden lang der Einwirkung einer den vorhergegangenen Versuchen entsprechenden Menge Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl in der Siedehitze ausgesetzt (Versuch 4). Nach 20 Stunden hatte sich die Säure bereits weitgehend im Reaktionsgemisch aufgelöst, gleichzeitig nahm auch die anfangs nur geringe Gasentwicklung zu. Eine Bildung des sauren Esters in dieser Phase (7a) erscheint wahrscheinlich:



Dies wäre insofern bemerkenswert, als alle späteren Bemühungen, einen sauren Oxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH}$ zu gewinnen, fehlschlugen (s. Versuch 8 und 2.2.2.).

Durch Destillation im Hochvakuum bei 124-126° wurden 81,6 % des reinen Phthalsäure-bis(trimethylsilyl)-esters, einer farblosen, kristallinen Verbindung, gewonnen, wie durch Analysen belegt werden konnte:

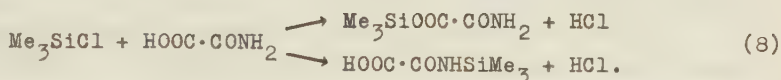
	MG	% Sre.	% Si
gef.	317,0	53,73	17,77
ber.	310,4	53,51	18,08

Die wenigen Versuche ließen bereits erkennen, daß die Löslichkeit der Säuren nicht allein ausschlaggebend für den Ablauf der Reaktion sein kann. Nach weitgehender Auflösung von Phthalsäure $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ im Reaktionsgemisch wurde beispielsweise noch ca. 20 Stunden lang weitere HCl entwickelt (s. Versuch 4). Es werden dabei also mindestens noch sterische Faktoren

(Beispiel Phthalsäure mit zueinander in o-Stellung befindlichen Carboxylgruppen) eine Rolle spielen. Auch dürfte der Unterschied der Löslichkeit von Oxalsäure beim Übergang von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl zu Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 kaum so groß sein, daß er ein völliges Ausbleiben der Reaktion im letzteren Falle rechtfertigt (s. Versuche 1 und 2).

1.1.2. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Dicarbonsäure-derivaten.

Oxamidsäure. 0,1 Mol Oxamidsäure ($\text{HOOC} \cdot \text{CONH}_2$) wurden 2 Tage lang mit ca. 0,4 Mol Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl zusammen erhitzt (Versuch 5). Dabei war äußerlich keine Veränderung der Säure erkennbar, bis zum Schluß von überschüssigem Trimethyl-chlor-silan abgetrennt und eine Gewichtszunahme des Festkörpers um 12,5 % festgestellt wurde, entsprechend einem Umsatz von 16,8 % nach



Der Verlauf der Reaktion (8) ist nicht definierbar, weil Silylderivate von Carbonsäure-amiden bisher nicht existierten. Daß sie leicht zugänglich sind, ist nachgewiesen worden (vgl. 1.1.4., Versuch 13). Die entstandene Substanz mußte sehr schwer löslich sein, da nur Spuren eines festen Stoffes beim Destillieren der abgetrennten Flüssigkeit zurückblieben. Aus diesem Umstand kann auf das Vorliegen eines Silyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CONH}_2$ geschlossen werden, da die Substitution des Amid-Wasserstoffs offenbar bessere Löslichkeit bedingt⁺⁾ .

Saures Kaliumoxalat. Kaliumhydrogenoxalat $\text{KH}(\text{OOC})_2$ wurde von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl nicht angegriffen, obwohl es 4 Tage lang mit einem 4-fachen Halogensilan-Überschuß gekocht worden war (Versuch 6). Spuren eines löslichen Produktes, bei dem es sich möglicherweise um Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester

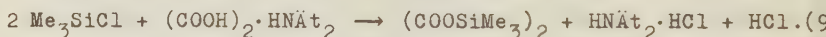
+) Es sei dabei auf die extrem schlechte Löslichkeit von Oxamid (GONH_2)₂ in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln verwiesen.

$(\text{Me}_3\text{SiOOC})_2$ handelte, wurden gefunden.

F.C. LANNING ²⁵⁾ vermerkt, daß entsprechende Versuche mit einem Natriumsalz der Oxalsäure auch bei Lösungsmittelzusatz ebensowenig zum Ziel führten.

Saures Diäthylammonium-oxalat. Dagegen reagierte das saure Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ mit Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl (Molverhältnis 1 : 4) bei 9-stündigem Erhitzen der Komponenten (Versuch 7). Das Ammoniumsalz (Fp. 208°) schmolz sehr bald bei einer Ölbadtemperatur um 150° , die Schmelzpunktserniedrigung ließ also bereits den Beginn einer Umsetzung erkennen. Erst gegen Ende der unter HCl-Entwicklung verlaufenden Reaktion schied sich aus der unteren der beiden Flüssigkeitsschichten ein kristalliner, körniger Festkörper ab, der sich, nachdem er abgetrennt worden war, durch Analyse als überwiegend (91,7 %) aus Diäthylammonium-chlorid $\text{HNAt}_2 \cdot \text{HCl}$ bestehend erwies. Argentometrische Titration des umkristallisierten Ammoniumsalzes ergab einen Chloridgehalt von 31,90 % (ber. 32,35 % Cl^-).

Nach Vertreiben des überschüssigen Trimethyl-chlor-silans blieben knapp 90 % der theoretisch möglichen Menge an Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$, durch acidimetrische Titration nachgewiesen, zurück, entstanden gemäß

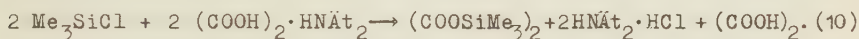


Um den Verlauf der Reaktion zu ermitteln, wurden in einem weiteren Ansatz (Versuch 8) die gleichen Ausgangsstoffe im selben Mengenverhältnis wie oben (0,1 Mol saures Diäthylammonium-oxalat und 0,4 Mol Trimethyl-chlor-silan) nur 1 Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, wobei es kaum zu einer HCl-Entwicklung kam. Der wiederum flüssig gewordene Bodenkörper (Badtemperatur ca. 80° !) erstarrte erst beim Abkühlen zu einer kompakten Kristallmasse, von der die überstehende Lösung dekantiert werden konnte.

Aus der Lösung wurden diesmal nur 48,6 % der, auf (9) bezogen, theoretisch möglichen Menge an Oxalsäure-bis(trimethyl-

25) F.C. LANNING, J. Amer. chem. Soc. 75, 1596 (1953).

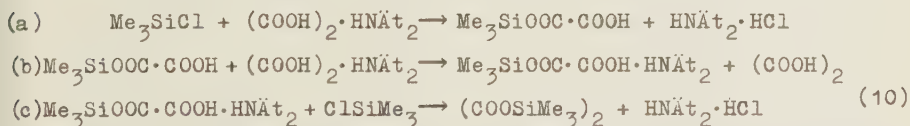
silyl)-ester gewonnen. Für das kristalline Reaktionsprodukt, das noch unverbrauchtes Ausgangsmaterial und beim Erstarren eingeschlossenen Silylester enthalten haben mag, da seine Ausbeute von 15,8 g etwas mehr als die theoretische Menge (nach (10) = 15,5 g) ausmachte, wurde durch Analysen ein Molverhältnis seiner Hauptbestandteile Diäthylamin-chlorhydrat : Oxalsäure = 2 : 1 (Ammoniumsalz: 0,64 mMol/100 mg Substanz und Säure: 0,32 mMol/100 mg Substanz) ermittelt. Letztere Feststellung spricht für die Umsetzung:



Die so gebildete Oxalsäure hatte beim vorangegangenen Versuch 7 dann vermutlich nach Gl.(5) (S.10) weiterreagiert, so daß sich durch Addition dieser Gleichung zu (10) als Gesamtverlauf des Versuchs 7 Gl.(9) ergab. Der zweifellos primär gebildete saure Trimethylsilyl-ester der Oxalsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{COOSiMe}_3$, dismutiert sich demnach offensichtlich bereits unter den Bedingungen der Reaktion entsprechend anderen Verbindungen Si-XH ($\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{S}, \text{C}_2\text{O}_4$) in neutralen Ester und freie Säure:



Möglicherweise geschieht dies unter Mitwirkung des Reaktionspartners $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNät}_2$ nach (10b) und (10c), so daß im einzelnen bei der Reaktion (10) der Ablauf folgender Reaktionsschritte wahrscheinlich erscheint:

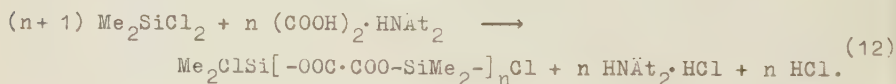


Eine Behandlung von Oxalsäure mit Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 hatte zu keinem Ergebnis geführt (vgl. Versuch 2). Die entsprechende Einwirkung von Dimethyl-dichlor-silan auf saures

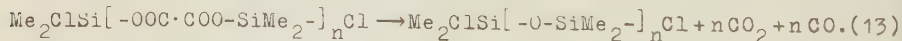
Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ wurde im Molverhältnis 0,08 : 0,05 in Petroläther vorgenommen (Versuch 9). Im Gegensatz zu Versuch 2 reagierte ersteres hierbei auch mit der analog (10) evtl. gebildeten freien Oxalsäure unter HCl-Entwicklung, wenn auch schlechter als Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl (vgl. die erheblich längere Dauer im Vergleich zu Versuch 7).

Nach 15 Stunden langem Erhitzen wurde, nachdem fester Rückstand und Lösungsmittel entfernt worden waren, an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Oberhalb 50° setzte starke Gasentwicklung ein, was auf Zersetzung der gebildeten Oxalsäure-silyl- bzw. -silylen-ester (s.u., Gl. 12 und 13) schließen ließ. Das um $40^\circ/12$ mm übergegangene Destillat enthielt, wie durch acidimetrische und argentometrische Titration festgestellt wurde, kaum mehr Oxalsäure (2,60 %), so daß bereits unter den Reaktionsbedingungen teilweise Zersetzung der Ester eingetreten zu sein scheint, die beim Versuch der Vakuumdestillation weiter fortzuschreiten begann.

Nach dem Analysenergebnis des thermischen Zersetzungsproduktes zu urteilen (29,18 % Cl; ber. für Tetramethyl-dichlor-disiloxan $(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{O}$ 34,90 %, für Hexamethyl-dichlor-trisiloxan $(\text{Me}_2\text{ClSiO})_2\text{SiMe}_2$ 25,57 %), waren anscheinend durch den Chlorsilanüberschuß bedingt vorwiegend niedere Oxalsäure-dimethyl-chlor-silylester entstanden:



Die gebildeten Ester tendierten schon bei mäßiger Temperatur zu thermischer Zersetzung⁺:



Analysen der Festsubstanz (oxydimetrische und argentometrische Titration) ergaben einen Umsatz von 83 % und sprachen dafür, daß etwa 33 % d. Th. an unlöslichem Oxalsäure-dimethyl-silylen-ester $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{OOC} \cdot \text{COO}-]_n$ darin enthalten waren.

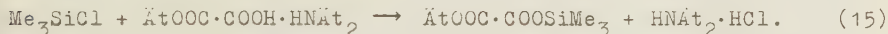
⁺) Vgl. dazu die analoge Pyrolyse von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ (s. 1.2.1., Versuch 14).

Saures Diäthylammonium-malonat. Analog der Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl mit Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ verläuft auch die Reaktion des ersteren mit Diäthylammonium-malonat $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$, wobei die beiden Substanzen im Molverhältnis 0,6 : 0,19 15 Stunden lang bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt wurden (vgl. Versuch 7, Gl.(9), S. 14):



Die Ausbeute betrug dabei fast 90 % d. Th. durch Hochvakuum-Destillation bei 50-55° gereinigten Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-esters $\text{CH}_2(\text{COOSiMe}_3)_2$ (Versuch 10).

Diäthylammonium-äthyloxalat. Ergänzend zu den Versuchen mit sauren Salzen wurden 0,1 Mol des Diäthylammonium-salzes des Oxalsäure-monoäthyl-esters (äthyloxalsaures Diäthylamin) $\text{AtOOC} \cdot \text{COOH} \cdot \text{HNAt}_2$ mit 0,2 Mol Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl durch 1-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt (Versuch 11):



Keiner Oxalsäure-trimethylsilyl-äthyl-ester (Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester) $\text{AtOOC} \cdot \text{COOSiMe}_3$ konnte in 85,6 %iger Ausbeute durch Destillation bei 82-83°/13 mm abgetrennt werden:

	MG	% Sre. ^{*)}	% Si	Fp.
gef.	192,1	23,37	14,89	-21°
ber.	190,2	23,67	14,75	

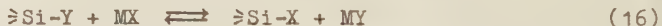
Die letzten Versuche zeigten, daß dicarbonsaure Salze teils schlechter (saures Kaliumoxalat $\text{KH}(\text{OOC})_2$, Versuch 6), teils besser (Diäthylammonium-salze, Versuche 7 - 11) mit Alkyl-chlor-silanen (Me_3SiCl und Me_2SiCl_2) **reagierten als die freien Säuren**. Saures Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ konnte in 2 Stufen umgesetzt werden, wobei unter milden Bedingungen nur dessen Salz-

^{*)} Der prozentuale Anteil an Säure ist auf die Menge freier Oxalsäure bezogen, welche durch direkte Titration mit Lauge erfaßt wird ($1/2 (\text{COOH})_2$ /Mol Ester, vgl. Beschreibung des Versuchs 11).

funktion auf Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl einwirkte (Versuch 8) und nach (10) neben Diäthylammonium-chlorid Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ sowie freie Oxalsäure als Reaktionsprodukte erhalten wurden.

Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verschiedener Derivate der gleichen Säure scheinen einmal durch unterschiedliche Löslichkeiten bedingt zu sein, wie aus der Reaktionsträgheit des Kaliumsalzes geschlossen werden kann. Eine nukleophile Substitution sollte andernfalls durch das Anion leichter erfolgen als durch die Säure selbst, wie dies bei Anwendung des Diäthylammonium-salzes geschieht.

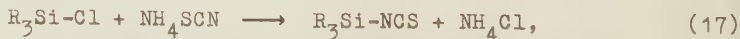
Die Einwirkung wasserfreier Salze MX auf Acylsilane >SiY an Stelle der freien Säuren nach der allgemeinen Gleichung:



(M = einwertiges Metall oder Metalläquivalent)

stellt eine häufig angewandte Methode zur Gewinnung der entsprechenden Silylderivate dar. Für die Umsetzung wurden bevorzugt Alkali- und Silbersalze verwendet. In einer umfangreichen systematischen Untersuchung ermittelte C. EABORN ²⁶⁾ die Reihenfolge, in der ein Austausch von Acylresten Y in Organosilanen >SiY mit Hilfe von Silber-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Cadmiumsalzen möglich ist.

Ammoniumsalze NH_4X konnten mit gleichem Erfolg wie hier die Diäthyllderivate von solchen zur Reaktion mit Chlorsilanen benutzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Bildung rhodansubstituierter Silane gemäß



die bereits beim bloßen Zusammengeben der Komponenten einsetzt ²⁷⁾. Über analoge Versuche mit Ammonium-dialkyl-thio- und -dithiophosphat wurde in letzter Zeit ebenfalls berichtet ²⁸⁾.

26) C. EABORN, J. chem. Soc. 1950, 3077.

27) M.G. WORONKOW u. B.N. DOLGOW, Z. Obsh. Khim. 24, 1082 (1954). C.A. 1955, 8791.

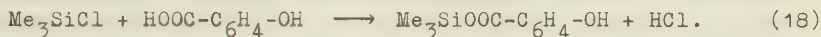
28) F. FEHER u. A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 (1957).

1.1.3. Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Salicylsäure.

0,1 Mol Salicylsäure $o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ lösten sich im Verlauf von 2 Stunden in überschüssigem, siedendem Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl unter HCl -Entwicklung vollständig auf (Versuch 12). Nach 10 Stunden langem weiteren Kochen des Gemisches konnten 81 % d. Th. einer bei $110\text{-}112^\circ/11\text{ mm}$ siedenden, eine Trimethylsilylgruppe enthaltenden Flüssigkeit isoliert werden:

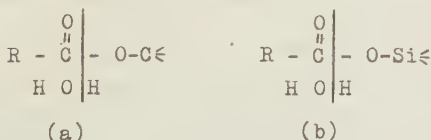
	MG	% Sre.	% Si
gef.	215,9	65,27	13,00
ber.	210,3	65,29	13,34

Extreme Hydrolyse-Empfindlichkeit wies die Verbindung als gemäß nachfolgender Gleichung entstandenen Silylester aus:



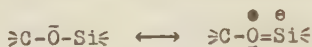
Von dem isomeren o -Carboxyl-phenoxy-silan $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3$ (Arylsilyl-äther) kann aus sterischen Gründen (Carboxyl in o -Stellung zur Me_3SiO -Gruppe) eine erhöhte Stabilität gegenüber Solvolysereaktionen im Vergleich zu unsubstituiertem Phenoxysilan erwartet werden. Doch besteht darüber hinaus offenbar noch ein prinzipieller Unterschied in der Reaktivität mindestens hydroxylhaltigen Solventien gegenüber und bei bestimmten Bedingungen zwischen den Verbindungsklassen der Carbonsäure-silylester und der Oxysilane ⁺).

Nach I.G. KHASKIN ²⁹⁾ bleibt in Analogie zur Verseifung organischer Ester, in deren Verlauf die C-O-Bindung am Carbonyl-Kohlenstoff gespalten wird (a), bei der Hydrolyse von Carbonsäure-silylestern die Si-O-Bindung erhalten (b):



⁺) Vgl. dazu die einleitenden Ausführungen zum Abschnitt 1.2.
²⁹⁾ I.G. KHASKIN, Sbornik Statei Obschei Khim. 2, 1534 (1953).
 C.A. 1955, 4505.

Für die Steigerung der Hydrolyse-Geschwindigkeit, die man bei Silylestern im Vergleich zu den entsprechenden Alkylestern beobachtet, ist wohl ein partieller Doppelbindungs-Charakter der Si-O-Bindung



mit verantwortlich, wodurch die aus normaler Mesomerie



resultierende Positivierung des Carbonyl-Kohlenstoffs an Stärke gewinnt^{†)}.

Als Ursachen der obigen Resonanz innerhalb der Si-O-Bindung sind einmal das PAULING'sche "Elektroneutralitätsprinzip"^{††)}, nach welchem ein Elektronenzug zum Sauerstoff hin auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff und Silicium (1,7 Einheiten, entsprechend rund 50 % Ionenbindungs-Charakter) durch Ausbildung partieller Doppelbindungen ausgeglichen werden kann, und zum anderen die Möglichkeit einer Ausweitung der Valenzsphäre auf freie d-orbitals beim Silicium anzusehen. Die freien Elektronen des Sauerstoffs und die anderer Elemente der 5. - 7. Gruppe des Periodensystems überlappen mit unbesetzten d-Niveaus des Siliciums zu einer (d-p) π -Bindung³⁰⁾, was u.a. zur Erhöhung der Bindungsordnung³¹⁾, wie sich dies aus physikalischen Daten ergibt, führt. Eine Folge der damit verbundenen Bindungsverstärkung, welche sich aus dem Wert für die Valenzkraftkonstante der Si-N-Bindung (4,1 mdyn/Å gegenüber einem berechneten Wert von 3,3 mdyn/Å für die Si-N-Einfachbindung) ableiten läßt³²⁾, ist beispielsweise die Abnahme basischer Eigenschaften der Aminosilane mit wachsender Anzahl von Silyl-Liganden am Stickstoff (vgl. 1.3.1.), eine weitere Folge die ebene oder fast ebene Struktur des (Si-)₃N-Gerüsts, auf die nach Elektronenbeugungsversuchen³³⁾ sowie aus Infrarot- und

†) Vgl. dazu die einleitenden Ausführungen zum Abschnitt 1.2.
††) Vgl. L. PAULING 4), S. 270 f.

30) a. D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL u. L.E. SUTTON, J. chem. Soc. 1954, 332; b. F.G.A. STONE u. D. SEYFERTH, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 112 (1955).

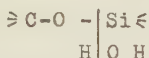
31) J. GOUBEAU, Angew. Chem. 69, 77 (1957).

32) H. KRIEGSMANN u. W. FÖRSTER, Z. anorg. Chem. 298, 212 (1959); vgl. auch H. KRIEGSMANN, Z. anorg. Chem. 299, 138 (1959).

33) K. HEDBERG, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 (1955).

Raman-Spektren ^{32,34)} geschlossen wurde.

Im Gegensatz zu diesem, am Kohlenstoff der Carboxylgruppe ablaufenden Prozeß der Solvolyse von Carbonsäure-silyl-estern RCOOSiR_3 , der nach Tabelle 1 (s.S.3) in die Kategorie $\text{S}_\text{N}2(\text{lim})$ fällt, kann der vergleichbare Vorgang bei Oxysilanen $\text{R}_3\text{C-O-SiR}_3$ als ebenfalls nach $\text{S}_\text{N}2(\text{lim})$ am Silicium verlaufend angesehen werden:



Dementsprechend erscheint es nicht abwegig, auch für die Bildung der beiden Arten von Verbindungen aus Chlorsilanen und Säuren einerseits bzw. Alkoholen oder Phenolen andererseits voneinander abweichende Mechanismen zu erwägen.

Zum Unterschied von der Reaktion organischer Säuren, wie etwa der Oxalsäure, beobachtet man bei Umsetzungen von Alkoholen und Phenolen mit Alkyl-chlor-silanen $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$ und Silicium-tetrachlorid SiCl_4 eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit mit steigendem Chlorgehalt der Silylverbindungen, wie etwa aus einem Vergleich der Bedingungen für die Bildung von Tetramethoxy-silan Si(OMe)_4 aus Silicium-tetrachlorid SiCl_4 und Methanol MeOH und der Methyl-methoxy-silane $\text{Me}_{4-n}\text{Si(OMe)}_n$ aus Methyl-chlor-silanen $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ und Methanol MeOH oder deren Ausbeuten hervorgeht:

	Kp.	Ausbeute	Darstellungsweise	Lit.
Si(OMe)_4	121°	75-80 %	$\text{SiCl}_4 + 4 \text{ MeOH (+ NaOMe)}$	35)
MeSi(OMe)_3	103-103,5°	-	$\text{MeSiCl}_3 + 3 \text{ MeOH} +$ $3 \text{ PhNMe}_2 \text{ (3 Py)}$	36)
$\text{Me}_2\text{Si(OMe)}_2$	80-80,5°	40-50 %	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2 + 2 \text{ MeOH} +$ 2 PhNMe_2	36)
Me_3SiOMe	56,5-56,6°	37,2 %	$\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{MeOH} + \text{Py}$	37)

Tabelle 2

- 34) a. D.W. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 5924 (1958); b. E. EBSWORTH, Spectrochim. Acta (London) 13, 202 (1958); c. J. GOUBEAU u. J. JIMENEZ-BARBERA, Z. anorg. Chem. 303, 217 (1960).
 35) R. SCHWARZ u. K.G. KNAUFF, Z. anorg. Chem. 275, 176 (1954).
 36) S.W. KANTOR, J. Amer. chem. Soc. 75, 2712 (1953).
 37) R.O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 (1944).

Der Versuch 12, bei welchem in Salicylsäure $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ mit Hilfe von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl nur eine Trimethylsilyl-gruppe eingeführt werden konnte, weist erneut darauf hin, daß sich Halogensilane $\text{R}_{4-n}\text{SiX}_n$ gegenüber organischen Säuren RCOOH umgekehrt verhalten wie gegenüber Alkoholen und Phenolen ROH .

1.1.4. Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Acetamid.

Silylderivate von Säureamiden R'CONH_2 sind bisher nicht beschrieben worden. Das mag daran liegen, daß diese Verbindungen auf dem zur Gewinnung von Amiden gebräuchlichen Weg:



nicht zugänglich sind, weil die Si-N-Bindung von Aminosilanen >Si-N< ($\text{R} = \text{Si}\xi$) Säuren gegenüber (HX bzw., wenn $\text{X} = \text{OH}$, R'-COOH) instabil ist (vgl. 2.).

Um andererseits Amidosilane, etwa >SiNHCO-R , den Aminosilanen >SiNHR analog (vgl. 1.3.) aus Chlorsilan und Säureamid



darstellen zu können, reicht die Basizität des Amid-Stickstoffs nicht aus, und zwar nicht allein wegen seiner Unfähigkeit zur Salzbildung mit nach (19) freiwerdender HCl . Denn auch wenn man einer Lösung von Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl und Acetamid H_2NCOME in Äther Pyridin zur Säurebindung zusetzte ^{3d)}, blieb die Reaktion (19) aus (Versuch 13).

Wurden dagegen 0,1 Mol Acetamid und 0,11 Mol Trimethyl-chlor-silan in Äther mit 0,1 Mol Triäthylamin versetzt, so erwärmte sich das Reaktionsgemisch heftig, und es schied sich ein voluminöser Niederschlag von Triäthylammonium-chlorid (90 % d.Th.) ab (Versuch 13):



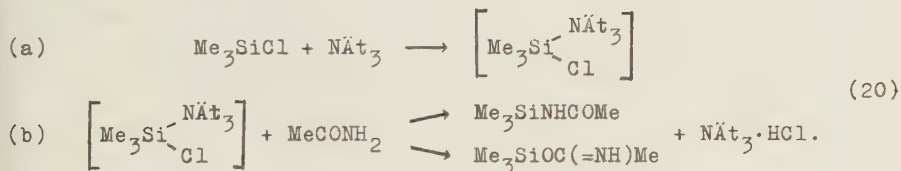
Bei $91\text{-}92^\circ/29$ mm destillierten ca. 75 % d.Th. einer in der Vorlage

^{3d)} Diese Methode wurde u.a. angewandt von Y. ETIENNE, Compt. rend. 235, 966 (1952) zur Darstellung der Trimethylsilyl-ester von Ameisen- und Essigsäure.

erstarrenden Verbindung, die nach Molekulargewichtsbestimmungen (131,5, ber. 131,2) eine Trimethylsilyl-gruppe im Molekül enthielt. Die Substanz war in Äther und Benzol sehr leicht löslich, ebenso in Petroläther, woraus sie sich jedoch durch Abkühlen auf -80° umkristallisieren ließ. Sie war überdies im Hochvakuum sublimierbar. An feuchter Luft hydrolysierte sie rasch unter Bildung von Hexamethyl-disiloxan und Acetamid.

Aus den Hydrolyseprodukten kann geschlossen werden, daß entweder der Verlauf der Hydrolyse nicht dem der Solvolyse von Silylethern, wie dieser auf S. 19 demonstriert wurde ($R-CO-NH-Si\epsilon$ für $R-CO-O-Si\epsilon$), entspricht oder daß das Amidosilan die Struktur eines Imidoäthers $Me_3SiOC(=NH)Me$ besitzt bzw. ein Gemisch beider möglicher Verbindungen vorliegt.

Der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von Pyridin und Triäthylamin legt den Schluß nahe, daß das Amin hier nicht nur die Funktion einer Bindung des nach (19) entstehenden Chlorwasserstoffs erfüllt, sondern vielmehr als nukleophiles Agens durch Angriff auf das Silicium die Umsetzung einleitet, was das Amid anscheinend wegen seiner geringen Basizität in dem Maße nicht vermag ⁺):



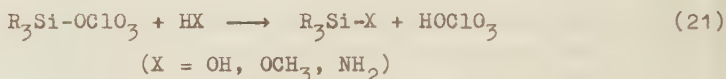
1.2. Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylethern.

Bevor auf die Eigenheiten (Pyrolyse, s. Abschnitte 1.2.1. - 1.2.4.) der Silylester von Dicarbonsäuren und ihren Derivaten eingegangen werden kann, erscheint es notwendig, sich zunächst die wichtigsten Eigenschaften der Silylester überhaupt zu vergegenwärtigen. Als solche sollen diejenigen Verbindungen verstanden werden, in denen ein oder mehrere Reste anorganischer oder organischer Sauerstoffsäuren über deren Acyl-Sauerstoff mit

⁺) Vgl. den in Abschnitt 2 beschriebenen analog verlaufenden Ersatz der Aminogruppen von Aminosilanen mittels Säuren.

Silicium verbunden sind, $L_{4-n}Si(OAc)_n$ ($AcO =$ Acyloxy, $L =$ andersartiger Ligand) ³⁹⁾. Die Bezeichnung Silylester wurde im Hinblick auf die Dicarbonsäure-derivate anderen gebräuchlichen Benennungen, insbesondere als Acyloxy-silane oder Silyl-acylate, vorgezogen.

Praktische Bedeutung zur Erzeugung wasserabstoßender Filme auf Textilien haben von allen diesen Verbindungen bisher lediglich bestimmte Ester der Essigsäure erlangt ⁴⁰⁾, die auch am längsten bekannt sind ⁴¹⁾. Nach der oben angewandten Betrachtungsweise leiten sich die Silylester $\geq Si-OAc$ von den Silanolen $\geq Si-OH$ als den Analoga der Alkohole $\geq C-OH$ ab. Sie werden mitunter aber auch als gemischte Säureanhydride der Säuren $AcOH$ und $\geq Si-OH$ angesprochen. In letzter Zeit beschäftigte U. WANNAGAT ⁴²⁾ die Konstitutionsfrage erneut im Zusammenhang mit Organo-silyl-derivaten der Perchlorsäure. Aus dem Verlauf von Solvolyse-Reaktionen



glaubte er für diese am ehesten die Struktur gemischter Säureanhydride ableiten zu können ⁴⁾.

Derartige Analogien zu konstruieren, besitzt allerdings wenig Wert in Anbetracht der ebenso vorhandenen Unterschiede, die wie am Beispiel der Pyrolyse einiger Dicarbonsäure-silylester (s. die folgenden Abschnitte) u.a. auch an aufschlußreichen Beobachtungen russischer Autoren ⁴³⁾ demonstriert werden können. Die Alkoholyse einiger acyloxy-silane $R_{4-n}Si(OAc)_n$ ($n = 1 - 4$) verläuft danach bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, z.B. vermindertem Druck, nicht unter Bildung von Silanol $\geq Si-OH$ und Carbonsäure-

39) E.G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 69.

40) Vgl. z.B. W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 78 f.

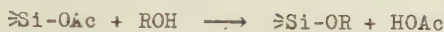
41) C. FRIEDEL u. A. LADENBURG, Lieb. Ann. Chem. 145, 174 (1867).

42) U. WANNAGAT, F. BRANDMAIR, W. LIEHR u. H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. Chem. 302, 185 (1959).

⁴⁾ Vgl. das in Abschnitt 1.1.3., S. 19 f. über die Solvolyse der Carbonsäure-silylester Gesagte.

43) a. K.A. ADRIANOW, A.A. ZDANOW u. A.A. BOGNOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 94, 697 (1954); J. allg. Chem. (russ.) 27, 2073 (1957); b. B.N. DOLGOW, W.P. DAWYDOWA u. M.G. WORONKOW, J. allg. Chem. (russ.) 27, 921 (1957); 27, 1593 (1957). C. 1959, 8112.

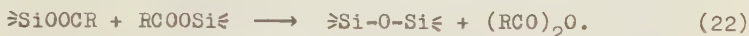
ester ROAc, sondern gemäß



unter Bildung von Alkoxysilan und Carbonsäure. Silicium und Carbonyl-Kohlenstoff konkurrieren somit um die primäre Anlagerung des nukleophilen Agens ROH.

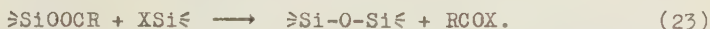
Dies bedeutet offenbar, daß ein normalerweise auf die C=O-Bindung ausgeübter Einfluß, welcher zu deren Polarisierung (s. S. 20) beiträgt, etwa bei Vergrößerung des Abstandes zwischen den Molekülen nachläßt. Man ist geneigt, die dabei wirksamen Kräfte als eine Art Brückenbindung mit der Wasserstoff-Brückenbindung zu vergleichen. Aus der Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylethern wird eine solche "Bindung" ebenfalls abzuleiten sein (vgl. 1.2.1., Gl.(26), S. 29). Als weiteres Beispiel außerhalb der Klasse der Silylester kann das von T.A. BITHER und Mitarb. ⁴⁴⁾ aus spektrographischen Daten erschlossene Gleichgewicht zwischen den isomeren Strukturen der (iso)Cyano-silane (vgl. (85), Abschnitt 2.3.5.) angeführt werden.

Die Silylester einbasiger Carbonsäuren >SiOOCR zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung des Säureanhydrids $(\text{RCO})_2\text{O}^{+}$ bzw. dessen Zersetzungsprodukten ⁴⁵⁾:



Der stufenweise Ablauf der Pyrolyse multifunktionaler Silylester konnte nachgewiesen werden ⁴⁶⁾.

Bei der Bildung der Ester durch Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Acyl mittels Säure macht sich mitunter eine (22) analoge Nebenreaktion des Halogensilans mit bereits gebildetem Acyloxysilan unangenehm bemerkbar, die unter teilweise sehr milden Bedingungen ^{24b)} zu Acylhalogeniden führt:



44) T.A. BITHER, W.H. KNOTH, R.V. LINDSEY JR. u. W.H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 80, 4151 (1958).

⁺) Einzelheiten und Literaturübersicht sind der Diplomarbeit H. MÜHLBAUER ^{24b)}, S. 5 f. zu entnehmen.

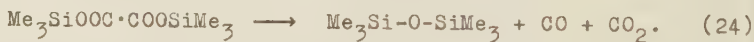
45) Vgl. E. KONRAD, O. BÄCHLE u. R. SIGNER, Lieb. Ann. Chem. 474, 276 (1929) über die analoge Pyrolyse von Alkoxysilanen.

46) L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. 78, 753 (1948).

1.2.1. Pyrolyse der Silylester von Oxalsäure und deren Substitutionsprodukten.

Die Bedingungen für die Pyrolyse der Silylester nach (22) sind in den Einzelfällen sehr verschieden (s. Fußnote S. 25). Von den Estern der niederen Dicarbonsäuren und ihrer Derivate konnte erwartet werden, daß sie sich schon bei mäßigen Temperaturen in der von den entsprechenden Säuren selbst her bekannten Weise zersetzen würden.

Pyrolyse von $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOSiMe}_3$. Um diese Annahme nachzuprüfen, wurden ca. 0,5 g Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ erhitzt, wobei sich oberhalb 140° Gasbläschen bildeten, die sich als Gemisch von CO und CO_2 erwiesen (Versuch 14). Zurück blieb eine bei $97-98^\circ$ siedende Flüssigkeit, die demnach nur Hexamethyl-disiloxan sein konnte (Kp. $100,5^\circ$ ⁺):



Unter günstigen Bedingungen erreicht man bei Oxalsäurederivaten die alleinige Abspaltung von CO_2 . Diäthylloxamidsäure $\text{HOOC}\cdot\text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ geht so beispielsweise leicht in Diäthylformamid $\text{HCON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ über⁴⁷⁾. Auf die Silylester $\text{R}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COX}$ übertragen läge in dieser Methode ein neuer Weg zur Knüpfung von Si-C-Bindungen, die unter Lösung einer Si-O-Bindung erfolgen würde.

Pyrolyse von $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$. Zur Prüfung dieser Frage wurden 0,08 Mol Äthylloxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ in einer einfachen Apparatur, mit der die Kontrolle des Reaktionsverlaufs und die rasche Abführung der Reaktionsprodukte gewährleistet waren, in einem Ölbad bei $195-220^\circ$ Badtemperatur zersetzt (Versuch 15). Gegen 165° hatte die Entwicklung eines Gases begonnen.

Die Temperatur wurde so eingestellt, daß bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit der Anteil an CO, dessen Entstehen nicht ganz zu unterbinden war, möglichst gering blieb. Die Anzeige von CO und CO_2 ermöglichten 2 Blasenzzähler, zwischen denen das CO_2

⁺) E.G. ROCHOW³⁹⁾, S. 190.

47) O. WALLACH, Lieb. Ann. Chem. 214, 271 (1882).

in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle ausgefroren werden konnte.

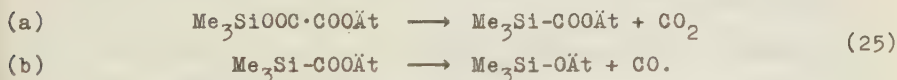
Die entstehenden flüssigen Produkte destillierten aus der Reaktionszone und sammelten sich in der Vorlage der Destillationsapparatur, welche zwischen das möglichst klein gehaltene Zersetzungsgefäß und die Blasenähler geschaltet war.

Aus der Vorlage destillierten anschließend eine leichter siedende Fraktion ($73-75^{\circ}$ bei Redestillation) sowie etwa 50 % der möglichen Menge an Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester $\text{Me}_3\text{Si-COOÄt}$, als welcher die höhersiedende Fraktion auf Grund von Analysen anzusehen ist:

	MG	% Si	Kp.
gef.	141,7	19,21	$124-125^{\circ}$
ber.	146,2	19,19	

Die neue Substanz $\text{Me}_3\text{Si-COOÄt}$ stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem, esterartigem Geruch dar.

Schon der Kochpunkt wies die erste Fraktion als das entsprechend dem Zerfall von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ (s.o.) und dem Auftreten von CO erwartete Trimethyläthoxy-silan $\text{Me}_3\text{Si-OÄt}$ aus:

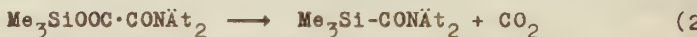


	MG	% Si	Kp.
gef.	122,6	23,85	$73-75^{\circ}$
ber.	118,2	23,73	Lit. $75,0^+$)

Pyrolyse von $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONÄt}_2$. An Stelle der Zersetzung des Oxamidsäure-trimethylsilyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONH}_2$, dessen Herstellung nicht gelang (s. 1.1.2., Versuch 5, S. 13), konnte die thermische Zersetzung von dessen N-Diäthyl-derivat $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONÄt}_2$

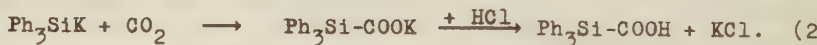
⁺) E.G. ROCHOW ³⁹⁾, S. 186.

studiert werden ⁺). Es zeigte sich, daß dabei gemäß



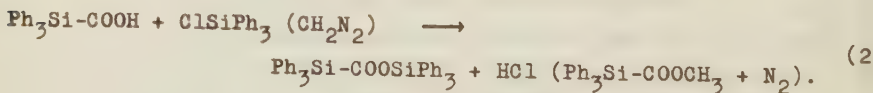
in Analogie zur Pyrolyse der Säure $\text{HOOC}\cdot\text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ selbst ⁴⁷⁾ abschließend CO_2 eliminiert wurde (Versuch 16).

Präparative Bedeutung der Pyrolyse. Triphenylsilyl-carbonsäure $\text{Ph}_3\text{Si}\cdot\text{COOH}$ wurde als erste Verbindung dieser Reihe durch Umsetzung von CO_2 mit Triphenylsilyl-kalium Ph_3SiK zugänglich ⁴⁸⁾;



Die Ergänzung dieses Verfahrens durch die neu aufgefundene Methode der Pyrolyse von Oxalsäure-silylethern ist deswegen von Bedeutung, weil bisher nur wenige stabile Alkali-silyl-Verbindungen R_3SiM (M = Alkalimetall), und jedenfalls nur solche mit Arylsubstituiertem Silicium, darstellbar sind. Ob allerdings in der hier aufgezeigten Weise auch mehrere Carboxylgruppen mit Silicium verbunden werden können, was auf dem anderen Weg überhaupt nicht durchführbar erscheint, wird sich erst erweisen müssen.

Einige weitere Arylsilyl-carbonsäuren waren nach dem Gl.(27) gemäßen Prozeß ebenfalls zu gewinnen ⁴⁹⁾, während deren Ester durch weitere Umsetzungen aus den Säuren synthetisiert werden konnten ⁵⁰⁾, z.B.:

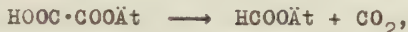


Verlauf der Pyrolyse. Silylester der Oxalsäure und ihre Substitutionsprodukte sind, so kann abschließend festgestellt werden, thermisch noch labiler als die ihnen zugrunde liegenden Säuren. Die Pyrolyseprodukte entsprechen den Stoffen, die bei der

- ⁺) Wegen der Darstellung des Esters s. 2.2.4., Versuch 38.
 48) R.A. BENKESER u. R.G. SEVERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1424 (1951).
 49) A.G. BROOK u. R.J. MAURIS, J. Amer. chem. Soc. 79, 971 (1957).
 50) a. A.G. BROOK u. H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 2322 (1955).
 b. A.G. BROOK, J. Amer. chem. Soc. 77, 4827 (1955).

Zersetzung dieser freien Säuren auftreten.

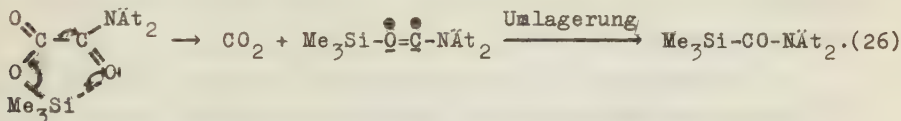
Wie aus Äthyloxalsäure $\text{HOOC} \cdot \text{COOÄt}$ beim Destillieren unter Atmosphärendruck bereits Ameisensäure-äthylester HCOOÄt entsteht ⁵¹⁾:



bildet sich aus Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOÄt}$ unter vergleichbaren Bedingungen (s. Versuch 15, S. 26-27) nach (25a) überwiegend Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester (Trimethylsilyl-ameisensäure-äthylester) $\text{Me}_3\text{SiCOOÄt}$.

Bei dem Trimethylsilyl-ester der N-Diäthyloxamidsäure $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONÄt}_2$ gelingt die Abspaltung von CO_2 (Decarboxylierung) in Analogie zur entsprechenden Säure $\text{HOOC} \cdot \text{CONÄt}_2$ noch besser (s. Versuch 16, S. 27).

So kann man wohl auch einen den Säuren analogen Verlauf der Pyrolyse von Oxalsäure ableitbarer Silylester als intramolekulare Reaktion annehmen, z.B.:



Diese Interpretation entspricht den Ergebnissen einer quantitativen Verfolgung der Pyrolyse von Oxalsäure selbst bei Temperaturen zwischen 100 und 200° in wässriger Lösung, konzentrierter Schwefelsäure und Dioxan ^{52a)}. Malonsäure decarboxyliert offenbar in ähnlicher Weise ^{52b)}, woraus bezüglich der freien Säure (Kohlenstoff) auf einen S_E1-Mechanismus für Reaktionen dieser Art geschlossen wurde ⁵³⁾. Aus den Resultaten ⁵²⁾ folgt somit eine nukleophile Substitution 1. Ordnung des Carboxyl-Wasserstoffs über ein zwitterionogenes Intermediärstadium hinweg.

Sollte sich die Annahme einer Übereinstimmung der Mechanismen bei Ersatz dieses Wasserstoffs durch einen Silylrest (im

51) R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2412 (1883).

52) a. A. DINGLINGER u. E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) 179, 401 (1937); (A) 181, 375 (1938);
b. J.A. KING, J. Amer. chem. Soc. 69, 2738 (1947).

53) Zusammenfassend wird über den Mechanismus thermischer Decarboxylierungen berichtet von B.R. BROWN, Quart. Rev. 5, 131 (1951).

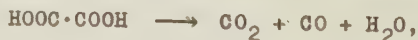
vorliegenden Fall die Trimethylsilyl-Gruppe) durch kinetische Untersuchungen bekräftigen lassen, so wären also mit der Pyrolyse von Oxalsäure-silylethern in der Siliciumchemie erstmals S_N1-Prozesse wahrscheinlich gemacht.

Nach den Produkten zu urteilen könnte freilich der Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ (vgl. Versuch 14 und Gl.(24), S. 26) beim Erhitzen ebenso wie einer der bisher bekannten Carbonsäure-silylester RCOOSiMe_3 zerlegt werden, wofür ein intermolekularer Reaktionsverlauf in Frage kommt (vgl. (22), S. 25). Die Pyrolyse einbasiger Carbonsäuren RCOOH wird beispielsweise entsprechend auf Kohlenstoff bezogen als nach S_E2 verlaufend gedeutet ⁵³⁾.

Ein solcher Ablauf verlangte aber, daß bei thermischer Zersetzung der Silylester von Oxalsäure-derivaten Abkömmlinge der Mesoxalsäure $\text{HOOC}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$ oder, nach vorher erfolgter CO -Abspaltung die Si-freien Produkte $(\text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t})_2$ und $(\text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t})_2$ aus $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ bzw. $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}$ neben Hexamethyl-disiloxan auftreten, von denen mindestens die letzteren unter den gegebenen Bedingungen stabil wären.

Für den Fall des Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-esters $(\text{COOSiMe}_3)_2$ bedingt ein solcher Chemismus allerdings das gleiche Erscheinungsbild wie intramolekularer Zerfall. Doch wird man wohl annehmen dürfen, daß diese Verbindung sich primär so verhält wie die entsprechend aufgebauten Derivate und nur insofern von dem in Gl.(26) gegebenen Schema abweicht, als im Verlauf der Reaktion auch CO eliminiert wird (vgl. (24), S. 26), was bei der Pyrolyse von Äthylloxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$ ebenfalls, allerdings nur teilweise (vgl. Versuch 15), geschieht.

Ebenso zersetzt sich Oxalsäure selbst in wässriger Lösung nicht völlig gemäß



sondern ein bestimmter Anteil wird nach erfolgter Pyrolyse stets als Ameisensäure wiedergefunden ^{52a)}:



Ameisensäure aber, das ließ sich nachweisen, war unter den ange-

wandten Bedingungen stabil. Als Ursache für die CO-Entwicklung ist also nicht eine weitere Spaltung primär gebildeter Ameisensäure anzusehen. Vielmehr laufen beide durch die obigen Gleichungen wiedergegebenen Vorgänge - anteilmäßig von den Pyrolysebedingungen beeinflusst - gleichzeitig ab ^{52a)}.

Unter vergleichbaren Bedingungen wurden bei der thermischen Zersetzung von Silylestern der Oxalsäure und zweier Derivate jeweils verschiedene Anteile CO neben CO₂ eliminiert. Die Substituenten an der zweiten Carboxylgruppe besitzen demnach einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Pyrolyse dieser Ester. Die Abspaltung von CO dürfte auch hierbei nicht sekundär erfolgen, so daß die Reaktionen nach (25) (S. 27) dementsprechend zu verstehen sind.

1.2.2. Nachweis der Struktur von Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester aus Ultrarot-Aufnahmen.

Da auf chemischem Wege kein Beweis für die Struktur der bei der Pyrolyse von Oxalsäure-silylestern entstandenen Verbindungen als Derivate von Silyl-carbonsäuren $\geq \text{Si-COOH}$ erbracht worden war, sollte der Nachweis der Silyl-carbonsäure-Gruppierung im Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester $\text{Me}_3\text{Si-COOÄt}$ anhand von Ultrarot-Spektren erfolgen. Zu diesem Zweck wurden die Spektren der folgenden Substanzen aufgenommen ^{*)} (s. S. 83 und 84):

1. Äthylloxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOÄt}$,
2. Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester $\text{Me}_3\text{Si-COOÄt}$,
3. Trimethyl-methoxy-silan $\text{Me}_3\text{Si-OMe}$,
4. Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOSiMe}_3$.

Besonders eindeutig spricht beim Vergleich der Spektren die bei $\text{Me}_3\text{Si-COOÄt}$ (s. S. 83) auftretende Carbonyl-Bande bei $5,96\mu$ bzw. 1678 cm^{-1} für die angenommene Struktur eines Silyl-carbonsäure-esters. Die Verschiebung nach um $0,17\mu$ größerer Wellenlänge gegenüber der des Äthylloxalsäure-trimethylsilyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOÄt}$ (s. S. 83), aus welchem die Verbindung gemäß (25a) (S. 27) durch Pyrolyse erhalten worden war, ist als Schwächung

^{*)} Für Aufnahme und Diskussion der Spektren gebührt Herrn Dr. H. FRITZ besonderer Dank.

der C=O-Doppelbindung durch den Liganden $\text{Me}_3\text{Si}-$, die bereits an anderer Stelle diskutiert wurde (s. 1.2., S. 23 f.), zu erklären. Eine entsprechende, jedoch geringere Verschiebung der CO-Bande nach $5,83\mu$ (1715 cm^{-1}) läßt sich ebenfalls bei Malonsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOSiMe}_3$ (s. S. 84) feststellen.

Die im Vergleich zu den übrigen (vgl. Nr. 2 und Nr. 4) verbreiterte Carbonyl-Bande im Spektrum des Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOÄt}$ ist durch ungenügende Auflösung der beiden der Carboxy-äthyl-, $-\text{COOÄt}$, ($5,70\mu$, 1754 cm^{-1}) und der Carboxy-trimethylsilyl-Gruppe, $-\text{COOSiMe}_3$, ($5,79\mu$, 1727 cm^{-1}) zuzuordnenden Einzelbanden bedingt, wobei die schwerere Trimethylsilyl-Gruppe die Verschiebung in den Bereich längerer Wellen bewirkt.

Als charakteristisch für die Veränderung von 2. $\rightarrow$ 3. kann das Erscheinen einer neuen Bande bei $9,16\mu$ (1092 cm^{-1}) im Spektrum des Trimethyl-methoxy-silans $\text{Me}_3\text{Si-OMe}$ angesehen werden, das durch die $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ -Gruppierung hervorgerufen sein dürfte⁺⁾ .

1.2.3. Pyrolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester.

Die Tatsache, daß Malonsäure $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ und ihre Derivate beim Erhitzen unter Abgabe von CO_2 in Essigsäure $\text{CH}_3\text{-COOH}$ bzw. deren Substitutionsprodukte übergehen, bildet bekanntlich die Grundlage der Malonestersynthese. Die Pyrolyse der Silylester von Oxalsäure und ihren Substitutionsprodukten erfolgte, wie berichtet ganz analog zur thermischen Zersetzung der Säuren selbst. Ein ähnliches Verhalten von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester war immerhin wahrscheinlich und versprach neue Synthesemöglichkeiten für Organosilyl-Verbindungen.

In der gleichen Apparatur, wie sie für die Pyrolyse des Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOÄt}$ Verwendung gefunden hatte (s. S. 26), wurden 0,05 Mol (12,4 g) Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOSiMe}_3$ aus der Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Malonsäure (s. Versuch 3) bei einer Badtemperatur von $140\text{-}150^\circ$ zersetzt (Versuch 17). Das austretende Gas konnte in der wiederum mit flüssiger Luft gekühlten Falle

⁺⁾ Vgl. W. NOLL⁴⁰⁾, Abb. 100, S. 438.

zwischen den beiden Blasenzählern vollständig ausgefroren werden, CO entstand also nicht, in die Vorlage destillierten jedoch diesmal nur wenige ml, der größere Teil der Substanz blieb im Zersetzungskolben zurück.

Da sich offenbar mehrere Stoffe mit einem erheblichen Unterschied der Siedepunkte (das Thermometer am Ansatz des Kühlers zeigte beim Übergehen der flüchtigen Substanz 80-95°), gebildet hatten, wurden die flüchtigen Anteile darauf an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der Rückstand anschließend auch gleich destilliert. Bei 115-130°/12 mm destillierte eine an den kalten Stellen der Apparatur erstarrende farblose Verbindung, die nach Redestillation bei 110-116°/12 mm 3,5 g ausmachte.

Durch qualitative Probe konnte in der erhaltenen Substanz Silicium nachgewiesen werden, ebenso auch in dem bei 92 - 94° unter Atmosphärendruck fraktionierten zweiten Reaktionsprodukt, welches 3,1 g wog und einen scharfen, essigsäureähnlichen Geruch besaß. Beide Substanzen hydrolysierten, mit Wasser zusammengebracht, rasch unter Bildung von Hexamethyl-disiloxan $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$. Da auch die wässrigen Lösungen sauer reagierten, konnten die gebildeten Stoffe für Silylester gehalten werden.

Über die feste Verbindung gaben Analysen schnell Aufschluß:

	MG	% Si	% Sre.	Fp.
gef.	254,9	21,78	43,91	82°
ber.	260,5	21,55	44,58	

Daraus war zunächst nur zu ersehen, daß es sich um den Disilylester einer zweibasigen Säure mit 4 C-Atomen handeln mußte. Dessen Hydrolyseprodukt erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Fumarsäure $\text{HOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, so daß offensichtlich der Silylester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOSiMe}_3$ vorlag.

Die Analysenwerte der außerdem erhaltenen flüssigen Substanz gaben keine eindeutigen Anhaltspunkte über ihre Formel:

	MG	% Si	Kp.
gef.	147,6	28,28	92-94°

Es gelang auch nicht, eine organische Komponente, wie oben beim Fumarsäure-bis(trimethylsilyl)-ester die freie Säure, zu identifizieren.

Zur Kontrolle des Ergebnisses sollte dieser Stoff ein zweites Mal unter veränderten Bedingungen hergestellt werden. Wenn es sich bei dem Produkt um ein Gemisch gehandelt hätte, so konnte immerhin damit gerechnet werden, daß sich dabei eine andere Verteilung der Bestandteile ergeben würde.

Zu diesem Zweck wurden daher noch einmal 0,05 Mol Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOSiMe}_3$, die überdies auf andere Weise als beim vorhergegangenen Versuch dargestellt worden waren (s. Versuch 10), durch Erhitzen auf 190° (statt 140-150° wie bei Versuch 17) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zersetzt (Versuch 18).

Der Kolbeninhalt färbte sich bald braun, was auf Zersetzung des Fumarsäure-trimethylsilyl-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOSiMe}_3$ infolge zu hoher Temperatur zurückgeführt werden kann. Trotzdem wurden bei der darauffolgenden Destillation wieder ca. 3 g einer farblosen Flüssigkeit gewonnen, die offenbar mit der des letzten Versuchs identisch war, wofür u.a. Siedepunkt (93-95°) und Molekulargewicht (149,2) sprachen.

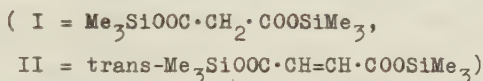
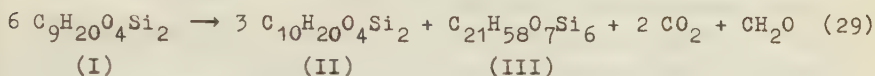
Aus den vorliegenden Analysenergebnissen und den Werten einer C-,H-Bestimmung errechnete sich die Bruttozusammensetzung der flüssigen Substanz zu $\text{C}_{21}\text{H}_{58}\text{O}_7\text{Si}_6^{+})$. Die gute Übereinstimmung der gefundenen mit den für diese Formel berechneten Werten zeigt die folgende Zusammenstellung:

	MG	% C	% H	% Si
gef.	148,4	42,40	9,89	28,28
ber.	147,8 ⁺⁺⁾	42,67	9,89	28,49

⁺) Unter der Voraussetzung, daß die Me_3Si -Glieder unverändert geblieben sind, kann man statt dessen $(\text{Me}_3\text{Si})_6\text{O}_7\text{C}_3\text{H}_4$ setzen.
⁺⁺⁾ Das gefundene Molekulargewicht von 148,4 entspricht 1/4 des durch die Bruttozusammensetzung geforderten von 591,0.

1.2.4. Deutungsversuch der Pyrolyse des Malonsäure-silylesters unter Berücksichtigung von Ultrarot-Spektren.

Die Formulierung einer Reaktionsgleichung auf Grund der durch Analyse ermittelten Zusammensetzung der beiden isolierten Produkte



bedingt allerdings das Mitentstehen von 1 Mol Formaldehyd neben 2 Mol CO_2 , worauf im aufgefangenen Gas nicht mehr geprüft werden konnte, weil dieses nicht aufbewahrt worden war, bis die Analysenergebnisse vorlagen.

Ein Vergleich der Ultrarot-Spektren von I (s. Nr. 4, S. 84) und III (s. Nr. 5, S. 84) zeigt manche Übereinstimmung, besonders in den Bereichen $2 - 6\mu$ und $10 - 15\mu$. Die $\text{C}=\text{O}$ -Bande ($5,82\mu$, 1718 cm^{-1}) insbesondere fällt ziemlich genau mit der des Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-esters $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOSiMe}_3$ ($5,83\mu$, 1715 cm^{-1}) zusammen.

Dagegen findet sich im Mittelbereich bei $9,4 - 9,9\mu$ eine breite Bande nur in Spektrum des Pyrolyseproduktes III, deren Anteil um $9,45\mu$ (1055 cm^{-1}) einer Si-O-Si-Gruppierung des Hexamethyl-disiloxans $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ zugeordnet werden kann, da an dieser Stelle auch in dessen Ultrarot-Spektrum Absorption festgestellt worden ist ⁵⁴).

Aus diesen Befunden ergibt sich vorläufig die Möglichkeit, die Substanz III als (azeotropes ?) Gemisch des Ausgangsstoffes der Pyrolyse, Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOSiMe}_3$, mit Hexamethyl-disiloxan $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ und, zur Übereinstimmung mit der Bruttoformel, Trimethyl-silanol Me_3SiOH zu deuten.

In einfacher Weise ließe sich allerdings die Frage

⁵⁴) H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem. 61, 1088 (1957).

nach der Beschaffenheit dieses Gemischs auf chemischem Wege dadurch klären, daß man weitere Malonsäure-silylester anderer Zusammensetzung der Pyrolyse unterwerfen würde. Bei sinngemäßer Durchführung sollte sich aus Unterschieden in den Reaktionsprodukten, die etwa aus der Zersetzung substituierter Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester resultierten, der Reaktionsverlauf ohne Schwierigkeiten ableiten lassen.

Dieser weicht anscheinend jedoch sowohl von dem bekannten Ablauf der Pyrolyse freier Malonsäure ⁵³⁾ als auch von dem aller bis jetzt daraufhin untersuchten Silylester erheblich ab. Immerhin ist ein bisher in der organischen Chemie nicht bekanntes Prinzip zur Erweiterung der Kohlenstoffkette (Malonsäure → Fumarsäure) gefunden worden, deren Interpretation bezüglich des Reaktionsmechanismus besser Sache des Organikers zu sein scheint. Doch ist offenbar allein in der Anwesenheit des Siliciums an Stelle des Carboxyl-Wasserstoffs im Molekül der Malonsäure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ die Ursache für ein völlig andersartiges Verhalten der so voneinander unterschiedenen Stoffe zu suchen.

1.3. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Aminogruppen.

1.3.1. Nomenklatur und Charakteristik der Aminoverbindungen des Siliciums.

Über die Bezeichnungsweise der Aminosilane herrscht keine Einigkeit ⁵⁵⁾. Es ist daher notwendig, über die hier angewandte Nomenklatur Rechenschaft zu geben.

Die Benennung von Disilyl-aminen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$, und mitunter auch anderer Silylamine, als "Silazane" erscheint bei näherer Betrachtung als unzweckmäßig. Einmal ist die Analogie zu dem gleichlautenden Namen "Borazane" in der Borchemie, mit welchem man aber etwas ganz anderes meint, irreführend. Denn den Borazanen entsprechen ja formal allenfalls gewisse Addukte von Silylderivaten, wie etwa das Diammoniakat des Silicium-tetrafluorids $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

55) GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 15, Teil C, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 5-6.

Vielleicht war man bestrebt, den Namen Silazane nach der Nomenklatur vergleichbarer Sauerstoffverbindungen (Siloxane) zu bilden. Konsequenterweise müßte man dann jedoch neben der Endung -azan zwei weitere einführen, um auch einfache (Si-NH_2 , entsprechend Si-OH = "Silanol") und dreifache (Si_3N) Silyl-Substitution des Ammoniaks in dieser Form kennzeichnen zu können.

Gerade am Beispiel der Sauerstoffverbindungen muß darauf hingewiesen werden, daß die Bezeichnung Silanole nur für die Grundkörper Si-OH verwendet wird, während man O-substituierte Silanole "Oxysilane" nennt (Si-OR z.B. "Alkoxysilan"), was dann logischerweise auch für N-substituierte Silylamine Si-NR_2 gelten sollte. Dementsprechend werden Verbindungen dieser Art im Folgenden als Alkyl(Aryl)-amino-silane bezeichnet.

U. WANNAGAT ⁵⁶⁾ nennt die von ihm kürzlich aufgefundenen Verbindungen mit 3 Silylgruppen am Stickstoff folgerichtig Trisilyl-amine ("Tris(triorganosilyl)-amine"). Die, z.B. auch im GMELIN ⁵⁵⁾, allgemein als Silazane bezeichneten Substanzen Si-NH-Si mit 2 Silylgruppen am Stickstoff sollen demnach hier Disilyl-amine genannt werden.

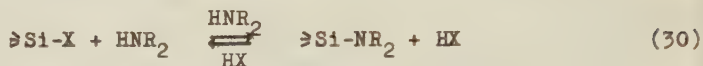
Die Vertreter der verbleibenden Reihe mit einfach silyl-substituiertem Stickstoff wären dann zweckmäßig als Silylamine oder Aminosilane zu bezeichnen, je nachdem, ob ihr Charakter als Amin- oder als Silanderivat im Vordergrund steht. Dem letzteren Namen sei hierbei der Vorzug gegeben; denn erstens lassen sich dann auch sehr einfach Silylverbindungen mit mehr als einer Aminogruppe im Molekül bezeichnen und zweitens unterscheiden sich die Eigenschaften von Aminen C-N und Aminosilanen Si-N (was mit eben dieser Bezeichnung besser zum Ausdruck gebracht erscheint) erheblich.

Die Verbindungsklasse der Aminosilane Si-N erlangte bis in die neueste Zeit hinein kaum einige Bedeutung, obwohl Vertreter davon bereits relativ früh bekannt geworden sind. Schon 2 Jahre nachdem Silicium-tetrachlorid 1887 erstmals mit Aminen unter Substitution der Chloratome gegen Aminogruppen umgesetzt worden war ⁵⁷⁾, wurde auch die rückläufige Umsetzung des Tetraanilino-

56) U. WANNAGAT u. H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 71, 574 (1959).

57) A. HARDEN, J. chem. Soc. 51, 40 (1887).

silans $\text{Si}(\text{NHPh})_4$ mit Chlorwasserstoff gefunden ⁵⁸⁾:



(R = H, Alkyl, Aryl; X = Säurerest).

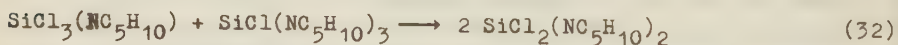
Auf weitere Methoden zur Darstellung von Aminosilanen braucht hier nicht näher eingegangen zu werden. Eine zusammenfassende Beschreibung der Gewinnung und der Eigenschaften von Aminosilanen erschien vor einiger Zeit und umfaßt den Stand der Forschung bis etwa 1953 ⁺).

Lediglich auf das Bestreben der Grundkörper der Aminosilane (Si-NH_2) zu einer den Silanolen (Si-OH) analogen Kondensation nach



sei hingewiesen. Demgemäß sind solche Aminosilane nur stabil, wenn die Ammoniakbildung sterisch erschwert ist. Ersatz eines Wasserstoffs durch eine Methylgruppe (Methylamino-silan: Si-NHMe) verhindert ebenfalls schon die Kondensation.

Hingegen scheinen die Liganden in gemischten Chloramino- (z.B. -piperidino-) -silanen zum Austausch gemäß



befähigt zu sein ⁵⁹⁾. Entsprechende, bei der Darstellung von Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{NAt}_2)$ gemachte Beobachtungen ⁺⁺⁾ führen zu der Annahme, daß die Verbindungstypen SiX_2Y_2 gegenüber den Verbindungstypen SiXY_3 und SiX_3Y bevorzugt sind.

Über die Änderung der Basizität von Aminen ($\text{Si}_n\text{NR}_{3-n}$) mit einer Zunahme der Silylgruppen am Stickstoff ($n = 0-3$) sind in letzter Zeit Untersuchungen angestellt worden im Zusammenhang

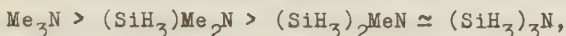
58) J.E. REYNOLDS, J. chem. Soc. 55, 474 (1889).

+) S. GMELIN ⁵⁵⁾, S. 307.

59) H. BREEDERVELD u. H.J. WATERMAN, Research, London, 5, 537 (1952).

++) S. unter Beschreibung der Versuche, Allgemeines II., 2.

mit der Entdeckung von N-Silyl-borazanen ^{60,61}) ($\rightarrow \overset{\bullet}{\text{Si}}-\overset{\ominus}{\text{NR}}_2 \cdot \text{BX}_3$, R = H, Alkyl; X = CH₃, Cl, F). Aus den Donoreigenschaften einer Reihe solcher Amine gegenüber Borverbindungen BX₃ ließ sich eine relative Basenstärke für einige Silylamine wie folgt ableiten ⁶¹):

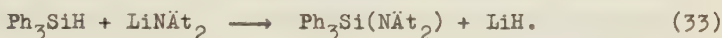


welches Schema ebenso bei Ersatz von -SiH₃ durch -SiH₂Me gilt ⁶²).

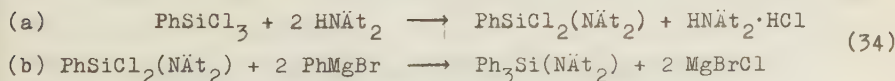
Die Abnahme der Basizität mit wachsender Silyl-Substitution hat **ihren Grund** in dem partiellen Doppelbindungscharakter der Si-N-Bindung, in welchem auch die Ursache für die planare Anordnung des (H₃Si)₃N-Moleküls ³³) zu suchen ist (vgl. 1.1.3., S. 20).

1.3.2. Umsetzung von Phenyl-chlor-silanen mit Diäthylamin.

H. GILMAN und Mitarbeiter ⁶³) konnten Triphenyl-diäthylamino-silan Ph₃Si(Nät₂) nicht aus Triphenyl-chlor-silan und Diäthylamin darstellen, weshalb sie zu diesem Zweck Triphenyl-silan und Lithium-diäthylamid verwendeten:



Es wurde nun versucht, den Weg der primären Einführung einer Diäthylamino-gruppe in die Phenyl-chlor-silane PhSiCl₃ (Versuch 19) und Ph₂SiCl₂ (Versuch 20) und einer daran anschließenden Grignardierung zu Triphenyl-diäthylamino-silan zu gehen. Die dabei auftretenden Zwischenprodukte Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan PhSiCl₂(Nät₂) und Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan Ph₂SiCl(Nät₂) sind in der Literatur bisher noch nicht registriert:

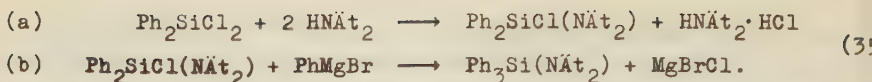


60) A.B. BURG u. E.S. KULJIAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 3103 (1950).

61) a. S. SUJISHI u. S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. 76, 4631 (1954);
b. S. SUJISHI u. S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. 79, 2447 (1957).

62) E.A.V. EBSWORTH u. H.J. EMELEUS, J. chem. Soc. 1958, 2150.

63) H. GILMAN, B. HOFFERTH, H.W. MELVIN u. G.E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5767 (1950).



Zur Darstellung der gesuchten Verbindung $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ wurde zunächst (Versuch 19) 1 Mol Phenyl-trichlor-silan PhSiCl_3 in absolutem Äther unter Kühlung und Rühren mit 2 Mol Diäthylamin versetzt. Aus dem von ausgefallenem Diäthylammonium-chlorid und Lösungsmittel getrennten Rückstand wurden 185 g Phenyl-diäthyl-amino-dichlor-silan $\text{PhSiCl}_2(\text{Nät}_2)$ als viskose Flüssigkeit durch Destillation bei $124-132^\circ/13$ mm bzw. $82-86^\circ/\text{HV}$ isoliert, das sind 74,6 % d. Th. Aus 2 Molekulargewichtsbestimmungen ergab sich ein mittlerer Wert von 245,5 (ber. 248,3).

Da als Vorlauf einiges unverbrauchtes Phenyl-trichlor-silan PhSiCl_3 erhalten worden war, mußte bei der Reaktion auch noch Phenyl-bis(diäthylamino)-chlor-silan $\text{PhSiCl}(\text{Nät}_2)_2$ als Nebenprodukt entstanden sein, das jedoch nicht interessierte.

Für die weitere Umsetzung wurde Grignard-Lösung in üblicher Weise aus Magnesium und 1 Mol Brombenzol bereitet, 0,5 Mol Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan $\text{PhSiCl}_2(\text{Nät}_2)$ zugefügt und in Anlehnung an eine Vorschrift von H. BREEDERVELD⁶⁴⁾ zur Darstellung von Tetrakis(diäthylamino)-silan $\text{Si}(\text{Nät}_2)_4$ aus Tris-(diäthylamino)-brom-silan $\text{SiBr}(\text{Nät}_2)_3$ und Diäthylamin-Grignard umgesetzt.

Als Hauptmenge konnten bei der Destillation im Vakuum der Ölpumpe bei $110-120^\circ$ ca. 0,3 Mol Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan $\text{Ph}_2\text{SiCl}(\text{Nät}_2)$, eine farblose viskose Flüssigkeit, und nur 28,5 g (0,086 Mol = 17,2 % d.Th.) Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ zwischen 145 und 150° erhalten werden.

Ersteres wurde redestilliert und Molekulargewicht sowie Chlorgehalt der Mittelfraktion bestimmt:

	MG	% Cl	Kp.
gef.	282,1	12,32	$115^\circ/\text{Ölp.}$
ber.	289,9	12,23	

64) H. BREEDERVELD u. H.J. WATERMAN, Research, London, 6, Corresp. 1 (1953).

Das rohe, inzwischen kristallisierte höhersiedende Produkt wies aus Äther umkristallisiert einen Festpunkt von 86° (Lit. $84-85^{\circ}$ ⁶³⁾) auf. Molekulargewichts- und Siliciumbestimmung zeigten das Vorliegen reinen Triphenyl-diäthylamino-silans $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ an:

	MG	% Si
gef.	329,5	8,55
ber.	331,5	8,47

Das Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan $\text{Ph}_2\text{SiCl}(\text{Nät}_2)$ war einfacher auch aus Diphenyl-dichlor-silan Ph_2SiCl_2 (0,2 Mol) und Diäthylamin (0,4 Mol) nach (35a) darstellbar (Versuch 20), wobei wie bei der Gewinnung von Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan $\text{PhSiCl}_2(\text{Nät}_2)$ (s.o.) verfahren wurde. Durch Destillation an der Ölpumpe wurde die Verbindung bei $114-116^{\circ}$ rein erhalten, die Ausbeute betrug 69,0 % d. Th. (= 0,14 Mol).

Bei der Grignardierung unter ähnlichen Bedingungen wie oben angegeben ließen sich 0,13 Mol davon in 46,8 %iger Ausbeute in Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ umwandeln, welches bei 140° im Hochvakuum destillierte und nach Umkristallisieren aus Äther bei $85-86^{\circ}$ schmolz.

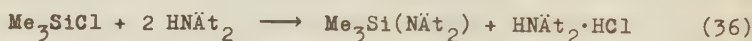
Durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure konnte daraus das Triphenyl-silanol Ph_3SiOH erhalten und nach Umkristallisieren aus Benzol durch Bestimmung des Schmelzpunktes (154° , Lit. 155° ⁴⁾) und des Molekulargewichtes (gef. 270,9; ber. 276,4) charakterisiert werden.

Der aufgezeigte Weg zur Darstellung von Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ läßt sich möglicherweise noch dadurch verbessern, daß nach Zufügen der Grignard-Lösung der Äther durch ein höhersiedendes Lösungsmittel, etwa Xylol, ersetzt und darauf längere Zeit unter Rückfluß gekocht wird oder daß die Einführung der Phenylreste mittels Lithiumphenyl statt mit Phenylgrignard erfolgt.

⁴⁾ E.G. ROCHOW ³⁹⁾, S. 189.

1.3.3. Umsetzung von Methyl-chlor-silanen mit Diäthylamin.

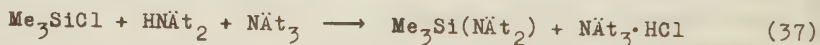
Das späterhin für mehrere Umsetzungen benötigte Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ ist erstmals von R.O. SAUER und R.H. HASEK ⁶⁵⁾ mit einer Ausbeute von nur 28 % aus Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl und Diäthylamin HNät_2 gemäß



erhalten worden.

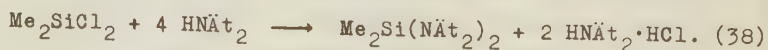
Die Prüfung der Vorschrift dieser Autoren zeigte, daß sich die relativ flüchtige Verbindung $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ (Kp. 121 bis 122°/712 mm) beim Entfernen der großen Menge Lösungsmittel (3 l Äther für 1-molaren Ansatz) zum größten Teil mit verflüchtigte. Es konnte ebenso gut mit 1/12 der angegebenen Menge Lösungsmittel gearbeitet und die Ausbeute dadurch auf 64,7 % der Theorie gesteigert werden (Versuch 21,1).

Bei der Einwirkung eines Gemisches von 1,5 Mol Diäthylamin und 1,1 Mol Triäthylamin auf 1 Mol Trimethyl-chlor-silan in nur 125 ml Äther:



erhöhte sich die Ausbeute nur unwesentlich auf 67,4 % Trimethyl-diäthylamino-silan vom Sdp. 120-124° (Versuch 21,2).

Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Nät}_2)_2$, das bis dahin noch nicht bekannt war, erwies sich in gleicher Weise aus 0,5 Mol Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 und 2,2 Mol Diäthylamin HNät_2 zugänglich, und zwar mit einer Ausbeute von 80,3 % d. Th. (Versuch 22):

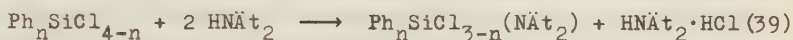


Die reine Verbindung wurde durch Destillation bei 67 - 70°/12 mm und Rektifikation über eine Vigreux-Kolonne unter Normaldruck bei 191-193° isoliert.

65) R.O. SAUER u. R.H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946).

1.3.4. Zur Reaktivität von Chlor- und Bromsilanen gegenüber Aminen.

Bei der Umsetzung von Phenyl-chlor-silanen $\text{Ph}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n = 1 - 3$) mit Diäthylamin (vgl. 1.3.2., Versuche 19 und 20, S. 39 f.):



zeigte sich, daß die Substitution eines Halogenatoms durch eine Diäthylamino-Gruppe mit steigender Anzahl von Phenyl-Gruppen im Molekül erschwert bzw. ganz unterbunden wird, wie z.B. aus einem Vergleich der bei den (39) gemäßen Reaktionen erzielten Ausbeuten hervorgeht ⁺):

n	1	2	3
% Ausbeute	74,6	69,0	0 63)

Die Schwierigkeit konnte im Falle der Triphenylsilyl-Verbindung umgangen werden, indem das stärker nukleophile Agens Lithium-diäthylamid zur Umsetzung mit Triphenyl-silan ⁶³⁾ nach (33) (S. 39) und Diäthylamin-Grignard in einem ähnlich gelagerten Fall ⁶⁴⁾ (s. S. 40) an Stelle von Diäthylamin eingesetzt wurden. In den beiden erwähnten Prozessen ging es darum, zu 3 räumlich ausgedehnten Liganden am Silicium eine vierte ebensolche Gruppe in diese Silylderivate einzubauen. Die resultierenden Verbindungen waren also zwar grundsätzlich noch aufzubauen, nur konnten sie nach dem Verfahren der Substitution von Chlor in den entsprechenden Chlorsilanen durch Amino-Gruppen nicht mehr gewonnen werden. Dieser Sachverhalt wurde schon früher als sterische Reaktionshinderung erklärt ⁵⁹⁾.

Durch Einsatz der dem freien Diäthylamin gegenüber stärker nukleophilen Derivate desselben wird, wie man sieht, eine solche Reaktionshinderung vermieden. Diesen Umstand kann entweder eine Änderung der Angriffsrichtung ("Vorderseiten-statt "Rückseitenangriff") oder, was in den genannten Beispielen wahrscheinlicher erscheint, eine stärkere Polarisierung der

⁺) Dafür lassen sich weitere Beispiele anführen, vgl. 59, 63, 64).

Si-Cl-Bindung unter dem Einfluß des Agens herbeigeführt haben.

Doch läßt sich nicht nur in einer Veränderung des angreifenden Teilchens eine Möglichkeit zur Überwindung der sterischen Reaktionshinderung sehen, sondern ebenso im Austausch des am Silicium zu substituierenden Liganden gegen einen reaktionsfreudigeren, d.h. leichter polarisierbaren Acylrest. Die Steigerung der Reaktivität beim Übergang von der Si-F- zur Si-Cl-Bindung, wie sich diese beispielsweise im Verhalten gegenüber Ammoniak und Aminen äußert, ließ weitere Aktivitätserhöhung erwarten, wenn Chlor durch Brom als Bindungspartner ersetzt wurde.

Diese Annahme bestätigte eine Reihe von Versuchen, die sich mit der Auffindung eines einfachen Verfahrens zur Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ befaßte. Nach einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift⁵⁹⁾ wird Silicium-tetrachlorid mit 6 Mol Dimethylamin in Ätherlösung zunächst zum Tris(dimethylamino)-chlor-silan $\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_3$ umgesetzt und das verbleibende Chlor, welches unter normalen Bedingungen nicht mehr ersetzt werden kann, im Einschlußrohr durch Dimethylamin substituiert, was insgesamt eine Ausbeute an $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ von 21 % ergibt. Der Versuch, die Reaktion in einer Stufe im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel im Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{HNMe}_2 = 0,1 : 1$ bei Temperaturen bis 200° durchzuführen (Versuch 23):



schlug fehl, da es nicht gelang, das entstandene Gemisch von $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_3$ durch Fraktionieren zu trennen.

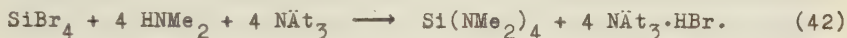
In Triäthylamin als Lösungsmittel und HCl-Acceptor wurden aus 0,087 Mol Silicium-tetrachlorid und 0,35 Mol Dimethylamin keine flüchtigen Reaktionsprodukte erhalten (Versuch 24). Erst im Hochvakuum ließ sich eine kleine Menge Tris(dimethylamino)-chlor-silan $\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_3$ abdestillieren. Da Triäthylamin mit Silicium-tetrachlorid eine Additionsverbindung bildet⁶⁶⁾, konnte das Vorliegen komplexer Verbindungen aus Tetrachlor- und Amino-chlor-silanen mit Triäthylamin: $\text{SiCl}_n(\text{NMe}_2)_{4-n} \cdot n \text{NAt}_3$ ($n = 1 - 4$) angenommen werden.

66) W.R. TROST, Canad. J. Chem. 29, 877 (1951).

0,22 Mol Silicium-tetrabromid bildeten dagegen, mit überschüssigem Dimethylamin (etwa 2,7 Mol) in Äther unter Kühlung umgesetzt (Versuch 25), zu 61 % d.Th. Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$:

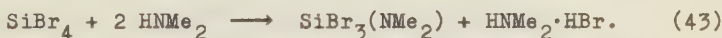


Die Ausbeute konnte noch auf über 70 % d.Th. gesteigert werden, indem das Salz längere Zeit hindurch mit Äther extrahiert oder ein Gemisch von Dimethyl- und Triäthylamin zur Umsetzung verwendet wurde (Versuch 25):



	% Si	% N	Kp.
gef.	13,43	26,99	71-72°/14 mm
ber.	13,73	27,42	Lit. 72-75°/13 mm ⁵⁹⁾

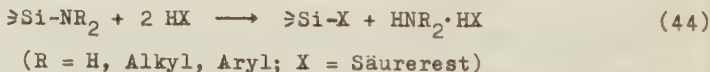
Wie beim Silicium-tetrachlorid ⁵⁹⁾ war ein schrittweiser Halogensatz durch Dimethylamin auch bei Silicium-tetrabromid in erster Stufe durchführbar (Versuch 26):



Der gesteigerten Reaktionsfähigkeit entsprechend war die Ausbeute bei einer Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 gering; 35 % d.Th. an reinem Dimethylamino-tribrom-silan $\text{SiBr}_3(\text{NMe}_2)$ (76,36 % Br, ber. 76,87 %) konnten nach zweimaliger Destillation unter Atmosphärendruck bei 170-175° isoliert werden. Neben unverbrauchtem Silicium-tetrabromid wurde darüber hinaus eine Fraktion von Amino-brom-silanen $\text{SiBr}_{4-n}(\text{NMe}_2)_n$ ($n > 1$) im Destillationsrückstand gefunden, aber nicht mehr in die Bestandteile zerlegt.

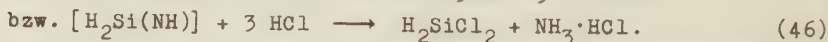
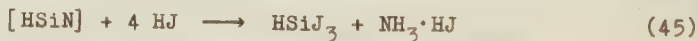
2. Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen.

Als J.E. REYNOLDS erstmals Tetraanilino-silan $\text{Si}(\text{NHPh})_4$ darstellte, vermerkte er bereits dessen Verhalten gegen Chlorwasserstoff ⁵⁸⁾. O. RUFF und E. GEISEL ⁶⁷⁾ wandelten Trianilino-silan $\text{SiH}(\text{NHPh})_3$ mit Hilfe von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in die entsprechenden Halogensilane "Silico-chloro-, -bromo- und -jodoform" um. Es erübrigt sich, auf die zahlreichen weiteren Umsetzungen von Aminosilanen Si-NR_2 mit Halogenwasserstoffen einzugehen, die gemäß



Halogensilane Si-X und Ammoniumsalze erbrachten.

O. RUFF ⁶⁷⁾ und später A. STOCK ⁶⁸⁾ zeigten weiter, daß sich dieses Prinzip auch auf polymere Stickstoffverbindungen des Siliciums übertragen ließ, etwa nach



Die Umsetzung von Trialkyl-amino-silan $\text{R}_3\text{Si}(\text{NH}_2)$ mit Schwefelwasserstoff führte in guter Ausbeute vorwiegend zu Gemischen von Silthiolen und Silthianen (R_3SiSH bzw. $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{S}$); lediglich Bis(trimethylsilyl)-amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ließ sich nur zu 14 % und ausschließlich in Trimethyl-silthiol Me_3SiSH umwandeln ⁶⁹⁾. Da längere Zeit Schwefelwasserstoff in die Aminosilane geleitet wurde und von mitentstandenen Ammoniumsalz keine Rede ist, dürfte letzteres, bzw. das Ammoniak nach vorher erfolgtem Zerfall des Salzes $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ (vgl. (44), R = H) in die Komponenten NH_3 und H_2S , durch entweichende Gase (überschüssiger Schwefelwasserstoff) mitgeführt und damit das Gleichgewicht zu Gunsten der Si-S-Verbin-

67) O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3738 (1908).
68) A. STOCK u. K. SOMIESKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 740 (1921).
69) E. LARSSON u. R. MARIN, Acta Chem. Scand. 5, 964 (1951).

dungen verschoben worden sein.

Tetraanilino-silan $\text{Si}(\text{NHPh})_4$ ließ sich mit Schwefelwasserstoff erst bei Temperaturen von $300-350^\circ$ im Einschlußrohr zu $[\text{SiS}(\text{NHPh})_2]_x$ umsetzen, und auch bei Anwendung von Tetrakis-(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$, das bereits bei Zimmertemperatur zu reagieren begann, wurde kein SiS_2 erhalten ⁷⁰⁾.

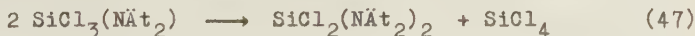
Die Grenze der Substitutionsmöglichkeit von Aminosilanen mittels Säuren zeichnet sich auf Grund solcher Versuchsergebnisse ab. Sie dürfte bei Säuren noch etwas niedrigerer Dissoziationskonstante als Schwefelwasserstoff ($K_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7}$) zu ziehen sein. Aus einer Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ mit Blausäure ⁴⁴⁾ läßt sich diese Annahme ebenfalls ableiten.

Der Vollständigkeit halber wären noch zwei Substitutionsreaktionen mit Hilfe von Essigsäure zu erwähnen, deren eine die präparative Darstellung von Acetoxy-siloxen aus Diamino-siloxen und Essigsäure ermöglichte ⁷¹⁾, während die andere zeigen sollte, daß Di-t-butoxy-diamino-silan $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ mit 4 Mol dieser Säure unter Bildung des Diacetoxy-derivates $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{Si}(\text{OOCMe})_2$ zu reagieren vermag ⁷²⁾.

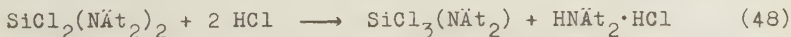
2.1. Reaktion von Aminosilanen mit starken Säuren.

2.1.1. Umsetzung von Aminosilanen mit Chlorwasserstoff.

Wie bereits angedeutet, dismutierte Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ bei längerem Erhitzen zum Teil nach



in Bis(diäthylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ und Silicium-tetrachlorid (vgl. 1.3.1., Gl.(32), S. 38). Es bestand Interesse, ersteres wieder gemäß



70) W. BURGEMEISTER, Dissertation, Univ. München 1957.

71) H. KAUTSKY u. H.P. SIEBEL, Z. anorg. Chem. 273, 113 (1953).

72) C.S. MINER JR., L.A. BRYAN, R.P. HOLYSZ JR. u. G.W. PEDLOW JR., Ind. Eng. Chem. 39, 1368 (1947).

zu Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ zu regenerieren, um dieses dann mit HNO_3 umzusetzen (s. 2.1.2., Versuch 31). Erwie-senermaßen läßt sich die Substitution von Tetrahalogen-silanen SiX_4 durch Aminogruppen stufenweise durchführen⁺). Mit der folgenden Umsetzung war also zugleich der Nachweis zu erbringen, daß ein schrittweiser Ersatz auch im umgekehrten Falle der Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylreste mittels Säuren erfolgt.

0,25 Mol Bis(diäthylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ wurden mit 175 ml, 0,5 Mol Chlorwasserstoff enthaltender ätherischer Lösung unter Kühlung und Rühren versetzt (Versuch 27). Von der Hauptmenge des abgeschiedenen Diäthylamin-chlorhydrats (vgl. hierzu S. 74) wurde mittels einer geschlossenen Fritte abgetrennt. 51,6 % der theoretischen Menge an Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ konnten durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne bei vermindertem Druck (Kp. $50-52^\circ/13$ mm, Lit. $55-60^\circ/17$ mm⁵⁹⁾) gewonnen werden, wie die Analyse bestätigt:

	N.-Äqu. ⁺⁺⁾	% Cl
gef.	104,3	51,93
ber.	103,3	51,50

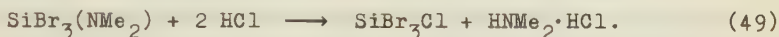
Verbindungen, die Aminogruppen und Halogen im gleichen Molekül enthalten, sind durch besondere Hydrolyse-Empfindlichkeit gekennzeichnet, weil der bei der Hydrolyse auftretende Halogenwasserstoff entsprechend (48) sofort wieder verbraucht wird (vgl. 2.3.3., Gl.74).

Nach allem, was bereits über die Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen mittels freier Säuren bekannt geworden ist, bestand kein Zweifel darüber, daß mit ihrer

⁺) Vgl. 1.3.4., Versuch 26, S. 45, sowie 59).

⁺⁺⁾ Das Neutralisationsäquivalent ist definiert als die Menge Substanz, welche zu ihrer Neutralisation 1 Äquivalentgewicht Säure oder Base benötigt. Im vorliegenden Fall verbrauchten 104,3 mg der durch Wasser hydrolysierten Verbindung $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ 10 ml n/10 NaOH, das entspricht 34,95 % bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzter HCl (ber. 35,30 %), der restliche Cl-Gehalt der Substanz (1 Cl von insgesamt 3) sollte nach der Theorie bei Hydrolyse in $\text{HNät}_2 \cdot \text{HCl}$ übergehen.

Hilfe auch Derivate mit mehreren verschiedenen Acylresten im gleichen Molekül zugänglich sein müßten. So bildeten in der Tat 0,033 Mol Dimethylamino-tribrom-silan $\text{SiBr}_3(\text{NMe}_2)$ mit überschüssiger ätherischer HCl-Lösung (Versuch 28, Durchführung wie bei Versuch 27) zu 51,7 % Tribrom-chlor-silan SiBr_3Cl vom Kochpunkt $122-125^\circ$ bei Atmosphärendruck (Lit. 128° 73)):



Durch Übereinstimmung des Siedepunktes des Reaktionsprodukts mit der Literaturangabe erschien es als hinreichend charakterisiert. Es erfolgte lediglich noch eine einfach und schnell auszuführende Prüfung des Molverhältnisses Br : Cl durch Titration mit Silbernitrat-Lösung und Anwendung der Berechnung "indirekter" Analysen. Unter der Voraussetzung, daß die Verbindung nur Si, Br und Cl enthielt, errechnete sich dieses Verhältnis in der bei der Beschreibung des Versuchs 28 angegebenen Weise wie folgt:

$$\text{Br} : \text{Cl} = 2,94 : 1,06,$$

was in Anbetracht der Ungenauigkeit der Analysenmethode als sehr befriedigend angesehen werden kann.

2.1.2. Umsetzung von Aminosilanen mit Salpetersäure.

R. SCHWARZ und U. GREGOR ⁷⁴⁾ vermuteten, bei der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Silicium-subchlorid $(\text{SiCl})_x$ primär ein instabiles Silicium-tetranitrat $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$ erhalten zu haben. G. JANDER und H. WENDT ⁷⁵⁾ setzten wasserfreie Salpetersäure mit Silicium-tetrachlorid um, bekamen dabei jedoch Kieselsäure, da der in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff mit Salpetersäure Nitrylchlorid und Wasser bildete.

M. SCHMEISSER und Mitarbeiter ⁷⁶⁾ versuchten in den letzten Jahren, entsprechend der erfolgreichen Darstellung ande-

73) W.C. SCHUMB u. H.H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 59, 651 (1937).

74) R. SCHWARZ u. U. GREGOR, Z. anorg. Chem. 241, 395 (1939).

75) G. JANDER u. H. WENDT, Z. anorg. Chem. 258, 1 (1949).

76) a. M. SCHMEISSER, Angew. Chem. 67, 493 (1955);

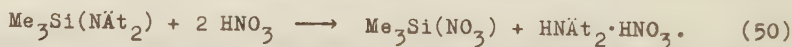
b. M. SCHMEISSER u. K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 69, 781 (1957).

rer anorganischer Acylnitrate eine Umsetzung von Distickstoff-pentoxyd mit Silicium-tetrachlorid und -bromid ^{76a)} und von Chlornitrat mit Silicium-tetrachlorid ^{76b)}, was aber jeweils nur Siliciumdioxyd erbrachte.

Auf Grund der nach dem eben Gesagten zu erwartenden Instabilität mußte also ein Syntheseweg gefunden werden, auf dem man unter möglichst schonenden Bedingungen zu den Salpetersäure-silylestern SiONO_2 kommen könnte. Als solcher schien die Substitution der Aminogruppe eines Aminosilans besonders geeignet zu sein, da sie bei niederer Temperatur und in allen möglichen inerten Lösungsmitteln verlaufen sollte.

Da die Stabilität einer Verbindung mit der Häufung instabiler Substituenten abnimmt, schien die Einführung nur eines Salpetersäurerestes von vornherein mehr Aussicht auf Erfolg zu versprechen. Aus den Eigenschaften dieser Verbindung, sofern sie zustande kam, konnte dann auf die mögliche Existenz mehrfach mit Nitratgruppen substituierter Silanderivate geschlossen werden.

So wurden 0,2 Mol wasserfreie Salpetersäure bei -40° in Äther mit einer ätherischen Lösung von 0,1 Mol Trimethyl-diäthyl-amino-silan umgesetzt (Versuch 29):

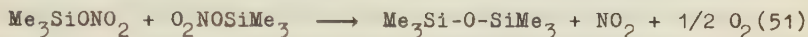


Vom Ammoniumsalz $\text{HNät}_2 \cdot \text{HNO}_3$ wurde rasch durch eine Schliffritze filtriert, darauf im Hochvakuum zunächst der Äther entfernt und schließlich ab -15° der Salpetersäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$ abdestilliert.

Die Verbindung siedete bei vorsichtigem Erhitzen unter Normaldruck um 110° , wobei allerdings eine durch Gelbfärbung und Bildung brauner Gase angezeigte Zersetzung eintrat, die sich bereits beim Aufbewahren bei Raumtemperatur bemerkbar machte. Rasches Erhitzen mit freier Flamme unter Luftzutritt führte zu heftigen Explosionen, bei welchen feinst verteiltes Siliciumdioxyd zurückblieb ⁺⁾ .

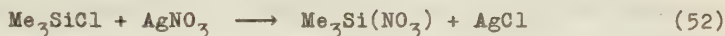
⁺⁾ M. SCHMEISSER gewann aus SiCl_4 und ClNO_2 ebenfalls besonders aktives Siliciumdioxyd (vgl. ⁴⁾ (51)): Referat anlässlich des 10-jährigen Bestehens d. Fonds d. chem. Industrie, München 1960.

Eine Stickstoffbestimmung ließ erkennen, daß die Verbindung schon bei ihrer Isolierung teilweise Pyrolyse erlitten hatte (9,02 % N statt ber. 10,36 %). Diese konnte, nach dem Auftreten brauner Gase zu urteilen, in der für Silylester üblichen Weise (s. 1.2., Gl.(22), S. 25)



erfolgt sein. Das Säureanhydrid N_2O_5 braucht hierbei ebensowenig als Intermediärprodukt aufzutreten, wie dies bei thermischer Zersetzung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ (S. 26) geschehen war.

M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR ⁷⁷⁾ konnten die Verbindung $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$ gleichfalls kürzlich aus Silbernitrat und Trimethylchlor-silan bei -10° gemäß

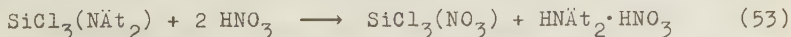


aufbauen.

Das bei der Pyrolyse nach (51) entstehende Hexamethyldisiloxan $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ konnte nachgewiesen werden (Versuch 30), indem ca. 5 ml der Verbindung destilliert (Kp. von 108 auf 97° absinkend), danach noch einige Zeit unter Rückfluß gekocht und sodann fraktioniert wurden (Kp. der Hauptfraktion $97-98^\circ$, Hexamethyldisiloxan $100,5^\circ$).

Weiterhin wurde die langsame Zersetzung bei Raumtemperatur quantitativ verfolgt. Nach mehrstündigem Stehen ergaben die Bestimmungen des Säurerestes durch acidimetrische Titration im Mittel einen Gehalt von 37,3 % NO_3 (ber. für $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$ 45,9 %), der nach 5 Tagen auf nur 26,6 % abgesunken war.

Die erste Stufe zur Gewinnung von Silicium-tetranitrat $\text{Si}(\text{NO}_3)_4$ aus Silicium-tetrachlorid und Salpetersäure oder Derivaten davon wurde nun noch auf entsprechende Weise:



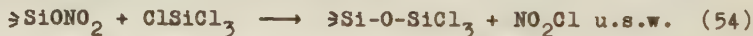
darzustellen versucht. Von diesem Trichlorsilyl-ester $\text{SiCl}_3(\text{NO}_3)$

⁷⁷⁾ M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 71, 220 (1959).

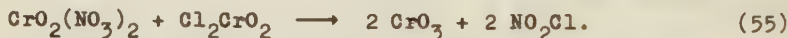
konnte erwartet werden, daß er sich als noch weniger stabil erweisen würde als die analoge Methylverbindung $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$.

Bei -65° wurden zu diesem Zweck 0,06 Mol Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ mit 0,2 Mol Salpetersäure in Äther umgesetzt (Versuch 31). Bereits beim Versuch, die gekühlte Lösung durch eine Vakuumfritte zu filtrieren, zersetzte sich die Verbindung unter Bildung brauner Gase heftig.

Daraufhin wurde im Hochvakuum zu trennen versucht, doch wurden keine einheitlichen Produkte gefunden. Insbesondere konnte nach anschließender völliger Pyrolyse kein Hexachlor-disiloxan $\text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$ entdeckt werden, was auf einen von (51) abweichenden Zerfall hindeutet, der vielleicht analog (23) (S. 25):



verläuft, wie er für ähnliche Derivate des Chroms nachgewiesen werden konnte ^{76a)}:



2.2. Reaktion von Aminosilanen mit mittelstarken Säuren.

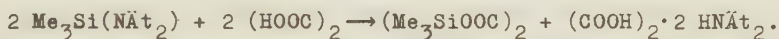
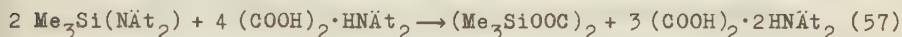
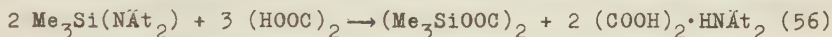
2.2.1. Umsetzung von Trimethyl-diäthylamino-silan mit Oxalsäure.

Beim Eintropfen einer ätherischen Lösung wasserfreier Oxalsäure in Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ (ebenfalls mit Äther gemischt) schied sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein voluminöser, weißer Niederschlag ab. Die Umsetzung wurde daher unter Rühren in einem eisgekühlten Kolben im Molverhältnis 1 : 1 durchgeführt (Versuch 32). Aus der filtrierten Lösung schieden sich nach Destillieren des Äthers Kristalle ab, die an feuchter Luft rasch hydrolysierten, in den gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren, im Hochvakuum bequem sublimiert werden konnten und bei $60-62^\circ$ schmolzen. Von Wasser und Alkohol wurden sie binnen kurzer Zeit zersetzt.

In Aussehen, Solvolyse-Empfindlichkeit und Schmelzpunkt glich die Verbindung dem aus Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl und Oxalsäure dargestellten Bis(trimethylsilyl)-ester dieser Säure

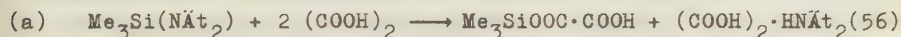
(s. unter 1.1.1., Versuch 1, S. 10). Die Reinigung erfolgte ausser durch Sublimation einfacher durch Umkristallisieren aus Trimethyl-chlor-silan.

Der Grund für die relativ niedrige Ausbeute von nur 67,5 % wurde bei der Untersuchung des abfiltrierten Niederschlages gefunden, der neben neutralem große Mengen an saurem Diäthylammonium-oxalat enthielt, so daß nur die erste Stufe der Reaktion (56) glatt abzulaufen scheint (ber. Ausbeute 66,7 %), wohl wegen der schlechten Löslichkeit des sauren Ammoniumsalzes $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ im Reaktionsmedium:

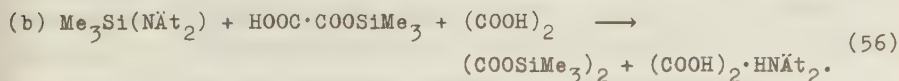


2.2.2. Versuche zur Deutung des Reaktionsverlaufs.

Für das Entstehen der Verbindung $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH}$ (Trimethylsilyl-oxalsäure) als Primärprodukt der Einwirkung von Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NAt}_2)$ auf Oxalsäure:

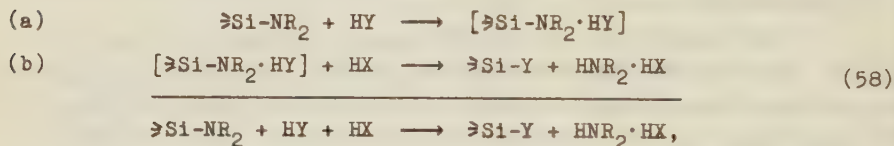


ergaben sich bei Durchführung des Versuchs 32 keine Anhaltspunkte. Da sie zweifellos auftreten mußte, reagierte sie also wohl ihrerseits rascher mit Trimethyl-diäthylamino-silan weiter, als sie aus diesem gebildet wurde:



Insofern ist die Umsetzung eines Aminosilans mit Oxalsäure besonders aufschlußreich für die Deutung des Reaktionsverlaufs. Es scheint so, als lagerte sich die Säure zunächst an das Aminosilan an, während im nächsten Reaktionsschritt ein weiteres Säuremolekül, hier die im Überschuß gegenüber Trimethylsilyl-oxalsäure (HY) vorhandene Oxalsäure (HX), die Aminkomponente einschließ-

lich des aus dem primär angelagerten Säuremolekül stammenden Protons unter Bildung von Ammoniumsalz übernimmt (vgl. (56b), S. 53):

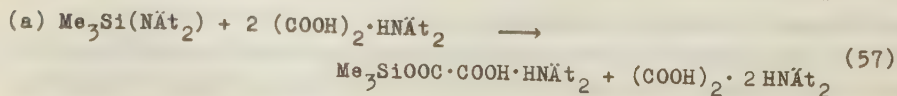


während sich normalerweise eine Reaktionsfolge, in deren 2 Stufen (58a) und (58b) zwei verschiedene Säuren (HY und HX) auf ein Aminosilan-Molekül $\geq \text{Si-NR}_2$ einwirken, kaum verwirklichen lassen dürfte.

Dementsprechend war selbst mit dem durch (56a) geforderten Molverhältnis Trimethyl-diäthylamino-silan : Oxalsäure = 1 : 2 eine auch nur teilweise Bildung des sauren Trimethylsilyl-esters der Oxalsäure $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH}$ nicht zu erreichen (Versuch 33). Vielmehr ließ sich dabei wieder, obwohl jede Erwärmung vermieden und das Lösungsmittel im Vakuum vertrieben worden war, nur Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ bei ca. 30° im Hochvakuum absublimieren, während überschüssige Oxalsäure zurückblieb.

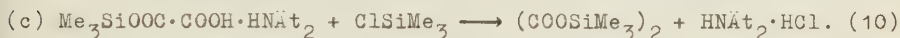
Somit konnte von einer Reaktion nach (57) ebenfalls angenommen werden, daß diese gemäß (58) verlaufen sollte. Doch mußte erst einmal geprüft werden, ob sie überhaupt zu verwirklichen war, da sie ja lediglich aus dem Auftreten von neutralem neben saurem Diäthylammonium-oxalat beim Versuch 32 gefolgert worden war. Durch 8-stündiges Erhitzen (100°) einer ätherischen Suspension von saurem Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNAt}_2$ mit Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NAt}_2)$ im Molverhältnis 1 : 2 wurde der Gleichung (57) gemäß in der Tat mit etwa 80 %iger Ausbeute Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ erhalten (Versuch 34).

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Umsetzungen der beiden letzten Versuche 33 und 34 besteht jedoch offenbar darin, daß das bei (57) als primär entstehend anzunehmende Diäthylammoniumsalz der Trimethylsilyl-oxalsäure, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH} \cdot \text{HNAt}_2$:

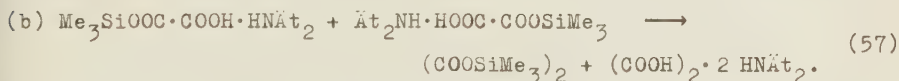


der Einwirkung weiteren Trimethyl-diäthylamino-silans $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ im Gegensatz zur freien Säure $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOH}$ in (56b) nicht ohne weiteres zugänglich erscheint.

Bei der Umsetzung der Komponenten unter milderer Bedingungen (50°) in Äther ergab sich dann auch entsprechend (57a), daß zunächst keine ätherlösliche Verbindung, $(\text{COOSiMe}_3)_2$, gebildet wurde (Versuch 35). Das nach einer qualitativen Probe Silicium enthaltende kristalline, weiße Reaktionsprodukt - $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOH}\cdot\text{HNät}_2$ - reagierte, in Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl suspendiert, unter Erwärmen merklich heftiger mit dem letzteren, als dies bei Anwendung sauren Diäthylammonium-oxalats $(\text{COOH})_2\cdot\text{HNät}_2$ geschehen war (vgl. 1.1.2., Versuche 7 und 8, S. 14), zu Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$:

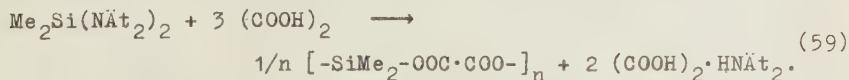


Die Reaktion des trimethylsilyl-oxalsauren Diäthylamins $\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{COOH}\cdot\text{HNät}_2$ mit sich selbst unter verschärften Bedingungen ist ein ganz analoger Vorgang:



2.2.3. Umsetzung von Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan mit Oxalsäure.

Analog dem bei der Einwirkung von Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ auf Oxalsäure (s. Versuch 32) ermittelten optimalen Mengenverhältnis 2 : 3 (56) wurden 0,05 Mol Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Nät}_2)_2$ einer ätherischen, 0,15 Mol Oxalsäure enthaltenden Lösung zugetropft (Versuch 36):



Aus dem Äther ließ sich bei der anschließenden Destillation nur eine geringe Menge Festsubstanz, vermutlich überschüs-

sige Oxalsäure⁺), isolieren, woraus geschlossen werden konnte, daß der gebildete Oxalsäure-dimethylsilylen-ester $[\text{Me}_2\text{SiC}_2\text{O}_4]$ polymer und daher auch in anderen Lösungsmitteln unlöslich sein müsse, was sich bestätigte. Von den bisher bekannt gewesenen Dicarbonsäure-silylestern wird diese Eigenschaft ebenfalls berichtet (s. dazu Fußnote S. 9).

Bei einem Sublimationsversuch im Hochvakuum ließ sich aus dem festen Gemisch der Reaktionsprodukte jedoch das gleichzeitig gebildete Diäthylammonium-oxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNät}_2$ abtrennen und anschließend durch Analysen nach Umsublimieren bei 110 bis 120°/HV identifizieren:

	MG	% Sre.	% N	Fp.
gef.	158,7	27,72	8,52	210°
ber.	163,2	27,59	8,59	

Oxalsäure wurde bei der Sublimation nicht erhalten, wohl aber Zersetzungsprodukte des Esters, die sich teils fest, teils ölig am Kühlfinger abschieden.

2.2.4. Umsetzung von Trimethyl-diäthylamino-silan mit Oxalsäurederivaten.

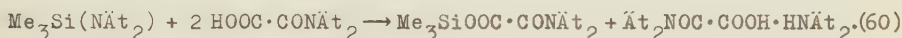
Oxamidsäure. In Fortsetzung der Bemühungen, Oxamidsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CONH}_2$ bzw. $\text{HOOC} \cdot \text{CONHSiMe}_3$ zu erhalten (s. Versuch 5), wurden 0,2 Mol Oxamidsäure $\text{HOOC} \cdot \text{CONH}_2$ in ätherischer Suspension mit 0,1 Mol Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ mehrere Stunden lang unter Rühren erwärmt (Versuch 37). Bei der Destillation des abgetrennten Lösungsmittels hinterblieb ein geringer siliciumhaltiger Rückstand. Darauf gründete sich die Erwartung, bei Extraktion des abfiltrierten festen Produktes mit Äther die gesuchte Verbindung isolieren zu können, was aber nicht der Fall war.

Ein Trimethylsilyl-derivat vorerst unbekannter Struktur

⁺) Da ja das saure Diäthylammonium-salz $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNät}_2$ zur Weiterreaktion unter Bildung des neutralen Salzes befähigt ist, vgl. (57).

(vgl. 1.1.4., (20), S. 23) konnte aus Trimethyl-diäthylamino-silan, Trimethyl-chlor-silan und Oxamidsäure gemäß (72) (s. 2.3.3.) dargestellt werden (nicht beschriebener Versuch).

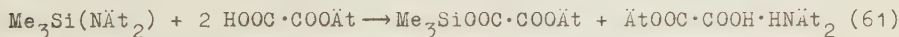
N-Diäthylloxamidsäure. Dagegen war das N-Diäthyl-derivat des Oxamidsäure-trimethylsilyl-esters, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CON} \ddot{\text{A}}\text{t}_2$, durch halbstündiges Erhitzen einer Mischung von 0,2 Mol N-Diäthyl-oxamidsäure $\text{HOOC} \cdot \text{CON} \ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und 0,11 Mol Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{N} \ddot{\text{A}}\text{t}_2)$ auf $100-110^\circ$ und anschließende Hochvakuum-Destillation bei $78-80^\circ$ in 80 %iger Ausbeute erhältlich (Versuch 38):



Die Struktur dieser Verbindung ist wegen vollständiger Substitution des Amid-Wasserstoffs in diesem Falle eindeutig (vgl. 1.1.2., Versuch 5, S. 13). Redestillieren bei $130^\circ/15$ mm ergab ein reines Produkt:

	MG	% Si
gef.	217,3	12,99
ber.	217,3	12,91

Oxalsäureäthylester. Im Gegensatz zum sauren Trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COOH}$ (vgl. Versuche 1, 8 und 33) ist der saure Äthylester der Oxalsäure, $\text{AtOOC} \cdot \text{COOH}$, zugänglich ⁵¹⁾, wenn auch nur unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln und in schlechter Ausbeute. 0,2 Mol davon wurden ohne Lösungsmittel mit 0,1 Mol Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{N} \ddot{\text{A}}\text{t}_2)$ unter Rühren versetzt (Versuch 39). Zur Vervollständigung der exotherm verlaufenden Reaktion:

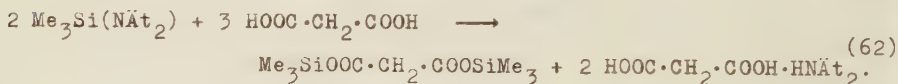


wurde noch kurz auf etwa 100° erhitzt und dann im Hochvakuum bei $49-50^\circ$ vom Ammoniumsalz abgetrennt. 93,2 % der theoretischen Menge an reinem Oxalsäure-trimethylsilyl-äthyl-ester (Äthylloxalsäure-trimethylsilyl-ester) $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COO} \ddot{\text{A}}\text{t}$ befanden sich nach Redestillation bei $80-81^\circ/12$ mm in der Vorlage (Zusammenfassung der Analysenergebnisse s. bei Versuch 11, S. 17).

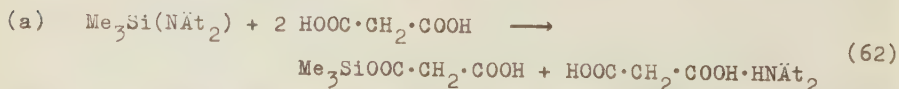
97,4 % d.Th. äthyloxalsaures Diäthylamin $\text{AtOOC} \cdot \text{COOH} \cdot \text{HNAt}_2$ waren bei der Destillation zurückgeblieben, die zur Herstellung der gleichen Verbindung, $\text{AtOOC} \cdot \text{COOSiMe}_3$, durch Umsetzung des Salzes mit Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl verwendet wurden (s. Versuch 11).

2.2.5. Umsetzung von Trimethyl-diäthylamino-silan mit Malonsäure.

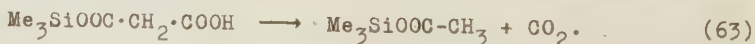
Unter ähnlichen Bedingungen wie Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester $\text{AtOOC} \cdot \text{COOSiMe}_3$ konnte auch Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOSiMe}_3$ aus 0,3 Mol Malonsäure und 0,2 Mol Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NAt}_2)$ bei 100° mit einer Ausbeute von 94,9 % dargestellt werden (Versuch 40):



Im Gegensatz zu dem aus Malonsäure und Trimethyl-chlor-silan (vgl. 1.1.1., Versuch 3) bei der Temperatur siedenden Trimethyl-chlor-silans (Sdp. 57°) dargestellten Präparat zersetzte sich der Ester bei der nachfolgenden Hochvakuum-Destillation zu einem erheblichen Teil, wie an der erhöhten Siedetemperatur von $60-63^\circ$ im Vergleich zu $51-54^\circ$ bei Versuch 3 und der Menge des in der vorgelegten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangenen Kondensates erkennbar war. Daraus wurde geschlossen, daß unter den Bedingungen der Reaktion (100° Ölbadtemperatur) primär nach



gebildeter saurer Malonsäure-trimethylsilyl-ester $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ eine der Malonsäure selbst analoge Pyrolyse erlitten haben mochte:



Die Isolierung eines sauren Trimethylsilyl-esters dürfte demnach bei der Malonsäure eher gelingen als bei der Oxalsäure, weil der offenbar aciditätssteigernde induktive Effekt der Carboxy-trimethylsilyl-Gruppierung $\text{Me}_3\text{SiOOC}-$ auf das zweite Carboxyl durch die dazwischenliegende Methylen-gruppe abgeschwächt wird.

Das saure Diäthylammonium-malonat $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot \text{HN} \ddot{\text{A}}\text{t}_2$ (95 % d. Th.), das als Nebenprodukt angefallen war, wurde anschließend mit Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl umgesetzt (vgl. 1.1.2., Versuch 10).

2.3. Reaktion von Aminosilanen mit schwachen Säuren.

Nachdem bisher sowohl starke als auch mittelstarke Säuren mit verschiedenen Aminosilanen umgesetzt wurden, erhebt sich die Frage nach dem Zusammenhang der Substitution von Aminosilanen mittels Säure mit der Acidität der angewandten Säuren und gegebenenfalls nach der Grenze der Anwendbarkeit dieser Reaktion.

2.3.1. Umsetzung von Aminosilanen mit Schwefelwasserstoff.

Aus den bereits in den Vorbemerkungen zum Abschnitt 2 (s. S. 46) erwähnten Reaktionen von Aminosilanen mit Schwefelwasserstoff ($K_1 = 1,02 \cdot 10^{-7}$) läßt sich folgendes entnehmen ^{69,70};

- (1) Zunehmende Basizität des den Aminosilanen Si-NR_2 ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl) zugrunde liegenden Amins HNR_2 begünstigt erwartungsgemäß die Reaktion: Tetraanilino-silan $\text{Si}(\text{NHPh})_4$ reagiert im Gegensatz zu Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ erst nach Temperaturerhöhung; ersteres gestattet die Einführung von maximal 1 S pro Molekül, während letzteres zu höher-substituierten Produkten, allerdings nicht zum Endprodukt SiS_2 führt.
- (2) Monoamino-silan reagiert mit Schwefelwasserstoff unvollständig. Setzt man statt dessen Tetraamino-silan ein, so erhält man einen den Reaktionsbedingungen und der Basizität der Aminogruppen (s.o.) entsprechenden Ersatz eines Teils der letzteren, z.B. $\text{Si}(\text{NR}_2)_4 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow [\text{SiS}(\text{NR}_2)_2]_x + 2 \text{HNR}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$.
- (3) Der Umsatz von Monosilyl-amin ist bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff höher als der von Disilyl-amin.

Für Untersuchungen an einer noch schwächeren Säure bot sich daher Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ als Reaktionspartner an, weil es erstens relativ basische Aminogruppen besitzt ($K_{\text{HNMe}_2} = 4,9 \cdot 10^{-4}$) und sich zweitens das Ausmaß der Umsetzung

möglicherweise aus der Anzahl der substituierten Aminogruppen ergeben mußte. Als Säurekomponente wurde Blausäure ($K = 1,3 \cdot 10^{-9}$) gewählt⁺):



2.3.2. Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)-silan mit Blausäure.

Als erste die Cyanogruppe enthaltende Siliciumverbindung konnte erst im Jahre 1941 $\text{H}_3\text{Si}(\text{CN})$ aus dem entsprechenden Jodsilan H_3SiJ und Silbercyanid AgCN (vgl. 1.1.2., Gl.(16), S. 18) dargestellt werden⁷⁹).

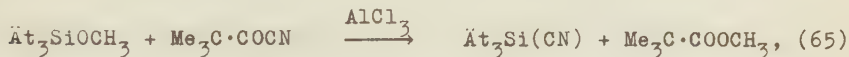
Im Verlauf der weiteren Entwicklung wurden Organo(iso)-cyano-silane $\text{R}_3\text{Si}(\text{CN})^{++}$ nach der gleichen Methode gewonnen⁸⁰) unter Einbeziehung der Brom-²⁶) und Chlorsilane⁸¹), die mit abnehmender Tendenz ebenfalls mit Silbercyanid reagieren, ferner auch Si-H- und Si-S-Bindungen²⁶).

Trimethyl-jodmethyl-silan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J}$ schließlich gab mit Silbercyanid behandelt nicht Trimethyl-cyanomethyl-silan $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CN}$, sondern es bildete sich wiederum (iso)Cyano-silan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CN})$ ^{82a}).

Die Frage nach der Struktur (Nitril- oder Isonitril-form⁺⁺) konnte von der Darstellung her nicht beantwortet werden; denn auch in letzter Zeit aufgefundene andersartige Umset-

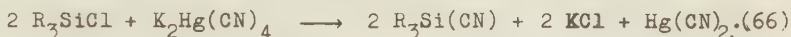
-
- ⁺) Zur Zeit der Durchführung der folgenden Versuche war die Veröffentlichung über eine Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ mit Blausäure⁴⁴) noch nicht erschienen.
- 78) Ammoniumcyanid NH_4CN stellt eine bei etwa 36° unter Zersetzung siedende Verbindung dar, die demnach bereits bei Raumtemperatur weitgehend in die Komponenten aufgespalten sein dürfte: GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 23, Verlag Chemie, Berlin 1936, S. 367 f.
- 79) H.J. EMELEUS, A.G. MADDOCK u. C. REID, J. chem. Soc. 1941, 353.
- ⁺⁺) Die Bezeichnung (iso)Cyano-silan und die innerhalb der Formeln in Klammern gesetzte CN-Gruppe, z.B. $\text{R}_3\text{Si}(\text{CN})$, sollen andeuten, daß die Struktur dieser Verbindungen bis jetzt noch unsicher ist.
- 80) C. EABORN, J. chem. Soc. 1949, 2755.
- 81) J.J. MC BRIDE JR. u. H.C. BEACHELL, J. Amer. chem. Soc. 74, 5247 (1952).
- 82) a. M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3224 (1955);
b. M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. 78, 2274 (1956).

zungen, wie etwa die Einwirkung von Acetonitril und Natrium auf Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl ^{82b)} oder von Trimethyl-acetylcyanid auf Triäthyl-methoxy-silan in Gegenwart von Aluminiumchlorid ⁴⁴⁾:

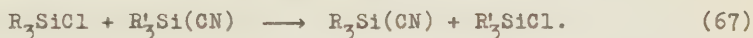


führten immer zu Produkten, deren physikalische und chemische Eigenschaften mit denen der aus Silbercyanid-Umsetzungen hervorgegangenen (iso)Cyano-silane übereinstimmten.

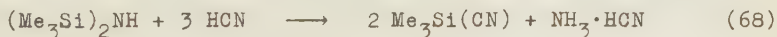
An Stelle des Silbercyanids ist ebenso erfolgreich Quecksilber(II)-cyanid ⁸³⁾ oder Kalium-Quecksilber(II)-cyanid ⁴⁴⁾ zu verwenden, z.B.



Weiterhin gelang der Austausch von Chlor gegen den Cyanoest in einem Gemisch verschieden substituierter Organosilane ⁴⁴⁾:



Diese Arbeiten von T.A. BITHER und Mitarbeitern ⁴⁴⁾ waren zu der Zeit, als die im Folgenden zu beschreibenden Versuche im Gange waren, noch nicht veröffentlicht. Dementsprechend war auch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-amin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ mit Blausäure

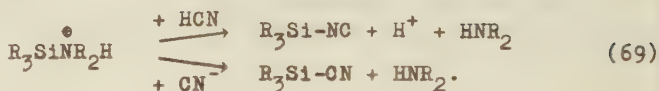


nicht bekannt, die mit 36,7 %iger Ausbeute Trimethyl-(iso)cyanosilan $\text{Me}_3\text{Si(CN)}$ lieferte, welches mit dem auf anderem Wege gewonnenen nach Siedepunkt und Brechungsindex gleichfalls identisch war.

Daher war zu diesem Zeitpunkt auch die Hoffnung noch berechtigt, aus der Acylsubstitution von Aminosilanen mittels Blausäure Aufschluß über die Frage zu erhalten, ob der nukleophile Angriff auf das Silicium durch die Säure selbst oder deren Anion erfolgt. Für die Blausäure ergibt sich dabei auf Grund eines solchen Unterschieds nämlich die Möglichkeit zur Bildung zweier, der

83) A.G. MAC DIARMID, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 88 (1956).

Struktur nach verschiedener, Silylverbindungen:



Wasserfreie Blausäure, im Hochvakuum in ein Bombenrohr mit Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ eindestilliert, polymerisierte nach mehrstündigem Stehen zu einem braunen Körper (Versuch 41). Ähnliches tritt auch bei Verunreinigung von Blausäure mit Spuren von Wasser, Ammoniak oder Alkali ein⁸⁴⁾. Es mußte bei weiteren Versuchen also möglichst vermieden werden, Blausäure länger andauernder Einwirkung von Aminosilan auszusetzen.

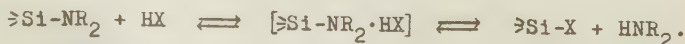
Beim folgenden Versuch wurde daher die Blausäure durch einen Kolben mit auf 150-200° erhitztem Tetrakis(dimethylamino)-silan durchgeleitet (Versuch 42). Aus der Bildung einiger sich wieder verflüchtigender Kriställchen im aufgesetzten Luftkühler konnte zwar auf eine Umsetzung gemäß



geschlossen werden. Jedenfalls war aber dieses Produkt durch Destillation vom überschüssigen Tetrakis(dimethylamino)-silan nicht zu trennen, obwohl darin Cyanid nachgewiesen werden konnte.

Schließlich wurde noch im Vakuum ein Gemisch von Blausäure und Tetrakis(dimethylamino)-silan durch ein auf 200-300° erwärmtes Rohr geleitet (Versuch 43). Die Abtrennung eines definierten Reaktionsproduktes war aber auch hierbei nicht möglich.

Die Versuchsergebnisse bestätigten die Vermutung, daß ein Ersatz der Aminogruppen in Aminosilanen durch Säuren mit einer Dissoziationskonstanten von 10^{-9} und darunter in dieser Form keinen präparativen Wert besitzt. Die gefundene Abhängigkeit der Reaktion von der Acidität allein sagt allerdings über deren Mechanismus noch nichts aus (vgl. dazu Abschnitt 2.4.). Möglicherweise resultiert sie lediglich aus einer Bindung evtl. intermediär abgespaltenen Amins:



84) R. WIPPERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 767 (1874).

2.3.3. Modifikationen der Reaktion von Aminosilanen mit Säuren.

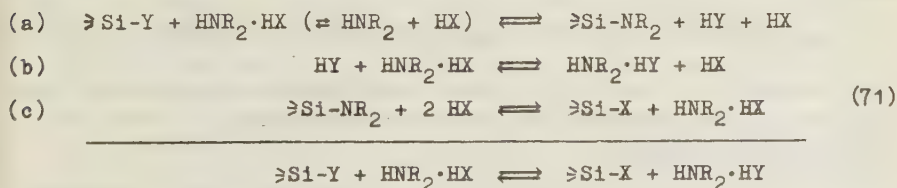
Ein Vergleich der (44) (S. 46) gemäßen Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen mit dem Ersatz an Silicium gebundenen Halogens durch Acylgruppen nach (4) (S. 9) weist auf eine Überlegenheit der Acylsubstitution von Aminosilanen bezüglich allgemeiner präparativer Anwendungsmöglichkeit gegenüber anderen, zum gleichen Ziel führenden, Verfahren hin (vgl. Einleitung zu Kapitel 1, S. 8). Dieser Sachverhalt läßt sich ebenso, wie dies am Beispiel der Dicarbonsäure-silylester, geschehen ist, durch die nachfolgend beschriebene Darstellung von (iso)Cyano-silanen demonstrieren.

Anschließend an die Versuche zum Ersatz von Chlor in Chlorsilanen durch Acylgruppen wurde kurz erwähnt, in welcher Weise diese Reaktion gemäß (16) (S. 18) oder analog (20) (S. 22) noch modifiziert werden kann. Dazu ist an dieser Stelle nachzutragen, daß im Zusammenhang mit (16) ($M = NR_2H_2$) behandelte Umsetzungen (vgl. 1.1.2., Versuche 7 - 11) von Acylsilanen $\geq Si-Y$ mit Ammoniumsalzen $HNR_2 \cdot HX$ ($R = H, \text{Alkyl, Aryl}$) auch als Variante der Reaktion (44) aufgefaßt werden können, wenn nämlich das Dissoziationsgleichgewicht



weitgehend nach der Seite der Komponenten hin verschoben ist, d.h. in zunehmendem Maße mit abnehmender Stärke der Säure HX .

Mit Hilfe der in Gl.(30) (S. 38) unter Einbeziehung der rückläufigen Umsetzung von Acylsilanen $\geq Si-Y$ mit Aminen HNR_2 gegebenen allgemeinen Form der Reaktion (44) wird dieser Spezialfall durch die Reaktionsfolge



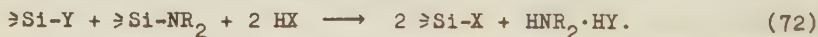
gekennzeichnet, deren Ablauf im Sinne von links nach rechts zusätz-

lich an die Bedingung

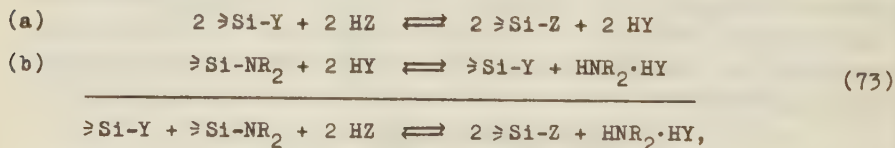
$$\underline{K_{HY} > K_{HX}}$$

geknüpft ist.

Zur Umsetzung von Säuren, deren Ammoniumsalze wie die der Blausäure (vgl. ⁷⁸⁾) normalerweise bereits instabil sind, ist die Acylsubstitution von Aminosilanen noch weiter modifizierbar, indem der Gesamtreaktion (71) ein weiterer Reaktionsschritt (71c) vorangesetzt wird, was sich durch Einsatz äquimolarer Mengen an Acylsilan $\geq \text{Si-Y}$ und Aminosilan $\geq \text{Si-NR}_2$ praktisch leicht erreichen läßt:

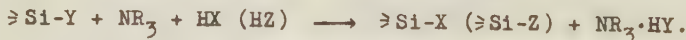


Bei Verwendung protonaktiver, jedoch nicht "saurer" Verbindungen HZ, beispielsweise von Säureamiden, kommt einer anderen als der oben angenommenen Reihenfolge der einzelnen Reaktionsstufen in (72) die größere Bedeutung zu:



wodurch sich die Umsetzungsmöglichkeiten über die hier allein behandelte Darstellung von Acylsilanen hinaus noch beträchtlich erweitern lassen.

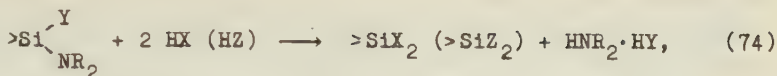
Formal ist (73) mit dem in Versuch 13 (vgl. (20), S.22) vorgenommenen Zusatz von tertiärem Amin zum Zweck der Säurebindung beim Ersatz von Chlor in Chlorsilanen (s. dazu auch ³⁸⁾) vergleichbar:



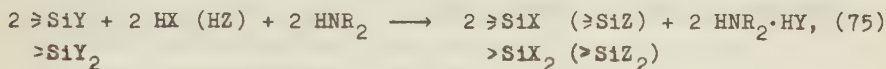
Die Unterschiede (und Vorteile der oben beschriebenen Methode) sind nach obigen Ausführungen sowie aus den Gleichungen (72) und (73) bzw. (71) ersichtlich.

Für die Einführung von 2 oder 4 Resten X bzw. Z kann mit

gleichem Erfolg, etwa gemäß



von definierten Amino-acyl-silanen $>\text{SiY}(\text{NR}_2)$ bzw. $\text{SiY}_2(\text{NR}_2)_2$ ausgegangen werden, sofern sich eine vorherige separate Herstellung der Aminkomponente nicht dadurch vermeiden läßt, daß diese überhaupt erst im Reaktionsgemisch erzeugt wird:



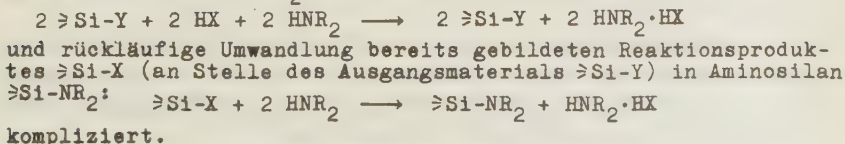
was bevorzugt unter der Voraussetzung $\frac{K_{\text{HY}}}{K_{\text{HX}}} \gg 1$ durchgeführt werden kann⁺) und wobei lediglich das Entstehen der doppelten Menge Ammoniumsalz $\text{HNR}_2 \cdot \text{HY}$ wie bei (72) - (74) in Kauf zu nehmen ist. Dies kann unter Umständen, z.B. wenn nur wenig Lösungsmittel verwendet werden soll, als störend empfunden werden.

2.3.4. Umsetzung von Amino- und Chlorsilanen mit Blausäure.

Nunmehr konnte damit gerechnet werden, auch (iso)Cyano-silane in präparativ befriedigender Weise darstellen zu können. Jedoch wurde zu diesem Zweck jetzt nicht mehr, wie bei den vorhergegangenen Versuchen 41 - 43 von einem Tetraamino-silan $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ ausgegangen, welches bei vollständiger Umsetzung mit Silicium-tetrachlorid und Blausäure Tetra(iso)cyano-silan $\text{Si}(\text{CN})_4$ ergeben sollte.

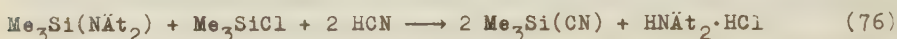
Zwar war beabsichtigt, die Frage nach dessen Existenz in diesem Zusammenhang ebenfalls aufzugreifen. Doch erschien es

⁺) Bei geringem Unterschied der Dissoziationskonstanten K_{HY} und K_{HX} (mit der Grundbedingung $K_{\text{HY}} > K_{\text{HX}}$) wird der Ablauf der Umsetzungen nach (75) ohne Einfluß auf die Summe aller Einzelschritte, welche die Gl.(75) ausdrückt, durch simultan erfolgende Bildung von $\text{HNR}_2 \cdot \text{HX}$ neben $>\text{Si-X}$ (vgl. Gl. 75):



zweckmäßig, um die praktische Prüfung der im letzten Abschnitt entwickelten Theorie nicht zusätzlich zu komplizieren, das Verfahren zunächst auf die Darstellung von Methyl-(iso)cycano-silanen $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{CN})_n$ beginnend mit Trimethyl-(iso)cycano-silan ($n = 1$) anzuwenden. Denn es war bisher niemals gelungen, mehr als 2 Cyanogruppen in ein Silanmolekül einzuführen; ferner stand auch die Identität der nach dieser Methode zu erwartenden Cyanosilane mit aus anderen Verfahren hervorgegangenen entsprechenden Verbindungen durchaus nicht fest (vgl. 2.3.5.).

Um Verluste an Blausäure zu vermeiden, wurden 0,075 Mol Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ zusammen mit 0,1 Mol Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl , 0,165 Mol wasserfreier Blausäure und 50 ml Äther in ein Einschlußrohr verbracht und nach 1-stündigem Erwärmen auf 50° von dem gemäß



gebildeten Ammoniumsalz filtriert (Versuch 44).

Durch Destillation wurde mit einer Ausbeute von 53,1 % reines Trimethyl-(iso)cycano-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})$ gewonnen, welches sich in Schmelzpunkt, Siedepunkt (s.u.) und Ultrarot-Spektrum ⁸¹⁾ (s. 2.3.5.) von dem nach anderen Methoden hergestellten nicht unterschied:

	% CN	% Si	Fp.	Kp.
gef.	25,71	28,29	12-13°	111 - 114°
ber.	26,23	28,29	Lit. 11±0,5 ⁷⁹⁾ bzw. 12-12,5 ^{82a)}	Lit. 114-117° ⁷⁹⁾

Zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt es sich, die Reaktionszeit zu verlängern und weniger Lösungsmittel zu verwenden ⁺). Die farblose Flüssigkeit reagierte heftig mit Wasser und färbte sich nach längerem Stehen braun.

Die Umsetzung von 0,1 Mol Dimethyl-bis(diäthylamino)-

⁺) Über ein weiteres Verfahren zur Darstellung von (iso)Cycano-silanen s.u. Bei diesem betrug die Ausbeute an Trimethyl-(iso)cycano-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})$ nahezu 80 %.

silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Nät}_2)_2$ und 0,125 Mol Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 in 250 ml Äther mit 0,46 Mol Blausäure erfolgte zunächst offen im Kolben durch Einleiten von HCN-Gas unter Rühren und anschließendem mehrstündigen Erwärmen (Versuch 45):



Die Rohausbeute betrug bei diesem Prozeß nach Entfernen von Salz und Lösungsmittel sowie Waschen des Rückstandes mit wenig Petroläther 61,4 %.

Ein weiterer Ansatz mit gleichen Mengen an Ausgangsstoffen wurde mit 50 ml Äther, wie oben beschrieben (s. Versuch 44), im geschlossenen Rohr behandelt (Versuch 46). Die Ausbeute nach gleicher Behandlung wie beim vorhergegangenen Versuch hatte sich nur unwesentlich auf 64,6 % der Theorie erhöht. Eine Steigerung bei längerer Erhitzungsdauer dürfte sich jedoch auch hierbei sicher erreichen lassen.

Die Reinigung des Dimethyl-di(iso)cyno-silans erfolgt am besten durch Umkristallisieren aus Petroläther (Kp. 80-110°), doch läßt es sich auch leicht im Hochvakuum sublimieren (wegen Destillation s.u.):

	MG	% CN	% Si	Fp.
gef.	110,0	(46,00)	25,25	87-88°
ber.	110,2	47,22	25,47	Lit. 84-85° 81)

Infolge der heftigen Hydrolysereaktion sind bei der Cyanidbestimmung offenbar Verluste eingetreten, das Ultrarot-Spektrum stimmt jedoch mit dem bereits von dieser Substanz aufgenommenen ⁸¹⁾ überein, wobei allerdings nur wenige charakteristische Banden aufgezeichnet sind (s. 2.3.5.).

Für das Dimethyl-di(iso)cyno-silan wird ein Siedepunkt von 168-169°/762 mm ⁸¹⁾ angegeben. Es war also zunächst die Reinigung des Präparats durch Destillation versucht worden (s. Versuch 45). Als jedoch gleich zu Beginn der Destillation die Badtemperatur wenig über 200° anstieg, polymerisierte der gesamte Kolbeninhalt plötzlich zu einer schwarzen Masse.

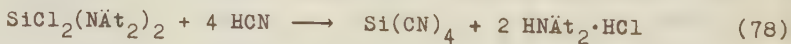
Polymerisationserscheinungen sind bisher an (iso)Cyano-silanen nicht beobachtet worden, wohl aber bei Blausäure selbst, die ebenfalls zu spontaner Umwandlung in einen schwarzen Körper befähigt ist ⁸⁵⁾. Dieser besitzt ungefähr die analytische Zusammensetzung des Ausgangsstoffs, läßt sich jedoch durch verschiedene Lösungsmittel in mehrere Bestandteile zerlegen.

Die Zersetzung der Blausäure wird stark durch gewisse Fremdstoffe gefördert ⁸⁴⁾. Möglicherweise waren auch dem Dimethyl-di(iso)ciano-silan von der Darstellung her anhaftende Verunreinigungen, in erster Linie Diäthylammonium-chlorid, die Ursache der plötzlichen Umwandlung (s. dazu auch 2.3.5.).

Das Polymerisat roch nach Blausäure, war in Alkohol mit brauner Farbe löslich (wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung) und ließ sich durch Kochen mit Lauge hydrolysieren.

Da am Trimethyl-(iso)ciano-silan noch kaum Anzeichen für eine Instabilität erkennbar waren ⁺), Dimethyl-di(iso)ciano-silan aber bereits kurz oberhalb der Siedetemperatur schlagartig polymerisierte, ist eine zunehmende Labilität mit wachsender Anzahl von Cyanogruppen im Molekül zu erwarten.

So wurde dann auch bei der Behandlung von 0,01 Mol Dichlor-bis(diäthylamino)-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ mit 0,05 Mol Blausäure in Äther im Einschlußrohr (das Substanzgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und dann noch 1 Stunde lang auf 50° erwärmt) beim Öffnen des Rohres statt des erwünschten Tetra(iso)ciano-silans $\text{Si}(\text{CN})_4$:



nur eine feste braune Masse unter einer braunen Lösung vorgefunden (Versuch 47).

Durch Einengen der Lösung konnte nur eine kleine Menge brauner Substanz gewonnen werden, aus der auch im Hochvakuum keine monomere Verbindung isolierbar war. Eine Lösung des Produkts in Acetonitril wurde nach einigem Stehen zähflüssig, was auf fort-

85) Ausführliche Untersuchungen über den schwarzen Körper und Literaturangaben s. C. BEDEL, Bull. Soc. Chim. 32, 339 (1924).

⁺) Nach 3-stündigem Erhitzen auf $200-250^\circ$ konnte Trimethyl-(iso)ciano-silan fast quantitativ wiedergewonnen werden ⁸¹⁾.

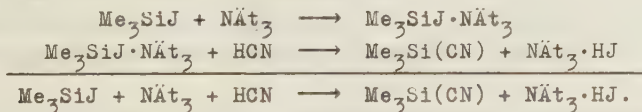
schreitende Polymerisation hindeutet.

Auch Bortricyanid $B(CN)_3$ konnte nur in Form eines schwarz-braunen Polymerisats $[B(CN)_3]_x$ durch Umsetzung von Trimethyl-(iso)ciano-silan $Me_3Si(CN)$ mit Bortrichlorid BCl_3 gewonnen werden ⁸⁶⁾.

Trotz dieses Ergebnisses bezüglich Tetra(iso)ciano-silan, das entsprechend $[Si(CN)_4]_x$ zu schreiben wäre, kann damit gerechnet werden, daß nach dem hier angewandten Verfahren die bisher nicht durchführbare Einführung von mehr als 2 Cyanogruppen pro Silanmolekül ⁸¹⁾ an Beispielen stabiler monomerer (iso)Cyano-silane zu beweisen sein dürfte.

Das beschriebene Verfahren kann, nach den Versuchsergebnissen zu urteilen, mit den schon bekannten Methoden zur Gewinnung von (iso)Cyano-silanen bezüglich der Ausbeuten durchaus konkurrieren. Es zeichnet sich den anderen gegenüber dadurch aus, daß es allgemein anwendbar ist, rasch und unter relativ milden Bedingungen zum Ziel führt und nach Bedarf noch modifizierbar ist.

Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an stabilen Derivaten mit Silylammonium-Charakter (vgl. 2.4.1.), wozu die Addukte von Borverbindungen BX_2 ($X = CH_3, F, Cl$) an Aminosilane $\geq Si-N<$ (insbesondere die Silyl²-fluor-borazane $\geq Si-NR_2 \cdot BF_3$) sowie von tertiären Aminen NR_3 an Jodsilane $\geq Si-J$ gehören, können noch sehr wesentlich zur Vervollkommenung der Cyanosilan-Gewinnung auf dem Wege der Substitution von Aminosilyl-Verbindungen mittels Blausäure beitragen. Auf Einzelheiten soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr eingegangen werden. Als Beispiel sei lediglich die Umsetzung äquimolarer Mengen von Trimethyl-jod-silan Me_3SiJ , Triäthylamin $N\dot{a}t_3$ und Blausäure angeführt, welche folgendermaßen verläuft:



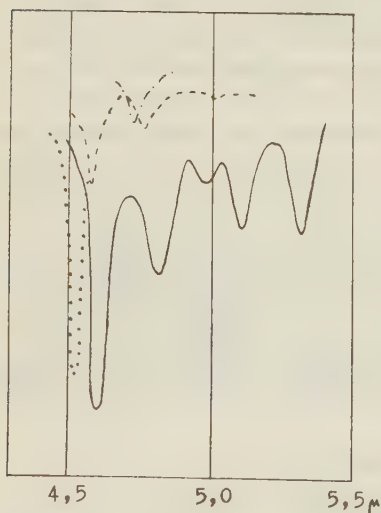
Bei Anwendung dieser Methode wird nicht nur eine bemerkenswerte Steigerung der Ausbeute erzielt (vgl. Fußnote S. 66), sondern vor allem eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur ermöglicht, was zur Darstellung thermisch nicht beständiger Verbindungen (beispielsweise Tetra(iso)ciano-silan $Si(CN)_4$, s.o.) vorteilhaft erscheint.

86) U. KERSCHER, Dissertation, Univ. München 1960, S. 54.

2.3.5. Struktur der (iso)Cyano-silane.

Auf Grund einer Analogie mit organischen Verbindungen (Siedepunkte der Jodide, Cyanide und Isocyanide) schloß C. EABORN, daß die bis dahin bekannten Cyano-silane Isonitril-Struktur besitzen sollten ⁸⁰⁾. Aus gewissen chemischen Eigenschaften, beispielsweise der Bildung von Isothio-cyanaten durch Umsetzung mit Schwefel ⁸¹⁾, konnte man das ebenfalls entnehmen. Diese Daten allein gestatteten jedoch nicht, die Frage eindeutig zu entscheiden ^{81,87)}

J.J. MC BRIDE und H.C. BEACHELL ⁸¹⁾ leiteten aus der Abwesenheit einer im Ultrarot-Spektrum zweier (iso)Cyano-silane auftretenden starken Bande in normalen Cyaniden die Isocyanid-Struktur der ersteren ab. T.A. BITHER und Mitarbeiter ⁴⁴⁾ zogen jedoch später gerade die Ultrarot-Spektren zur Interpretation einer ganz anderen Anschauung heran.



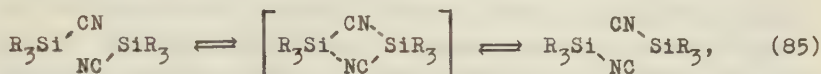
Es wurde beobachtet, daß die CN-Absorptionsbande organischer Isocyanide gewöhnlich gegenüber der entsprechenden Cyanide etwa bei um 0,2μ größerer Wellenlänge erscheint (s. Abb. 1). Sowohl beim Trimethyl- als auch beim Triäthyl- (iso)cyan- und beim Dimethyl-di-

Abb. 1.- Ultrarot-Absorptionsbanden (nach J.J. MC BRIDE und H.C. BEACHELL ⁸¹⁾).

- Trimethyl-(iso)cycano-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})$
- Dimethyl-di(iso)cycano-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$
- t-Butyl-isocyanid $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NC}$
- t-Butyl-cyanid $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CN}$

87) H. EMBLEUS, M. ONYSZCHUK u. W. KUCHEN, Z. anorg. Chem. 283, 74 (1956).

(iso)cycano-silan treten beide derartigen Banden nebeneinander bei $4,76\mu$ (2101 cm^{-1}) und $4,58\mu$ (2183 cm^{-1}) auf (vgl. Abb. 1 und 2). Aus der Intensität und entsprechend den Verhältnissen in der organischen Chemie soll im Fall des Triäthyl-(iso)cycano-silans $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CN})$ zu 90 % die n-Form vorliegen, während eine reversible Intensitätsänderung bei Änderung der Temperatur (vgl. Abb. 2) auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen beiden Formen, etwa in der folgenden Weise



schließen läßt.

Die von MC BRIDE und BEACHELL als charakteristisch für die Isocyanid-Struktur angesehene Bande bei $6,28\mu$ (1592 cm^{-1}) (s. Abb. 3, S. 73) ist in Spektren von reinem Material nach BITHER und Mitarbeitern nicht vorhanden (s. auch Spektren Nr. 6 und 7, S. 85).

Weitere Banden in der Region $7,68 - 8,06\mu$, die nach MC BRIDE und BEACHELL keine Information zur Bestimmung der Struktur geben sollen, da sowohl im Spektrum von t-Butyl-cyanid als auch in dem des -isocyanids entsprechende Absorption festgestellt wurde, kommen jedoch für den Versuch einer Differenzierung deswegen gar nicht

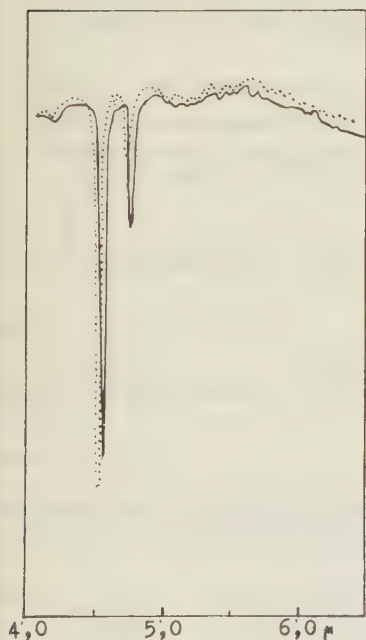


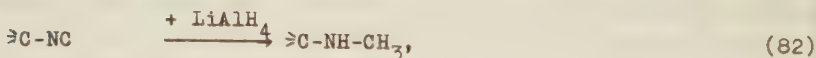
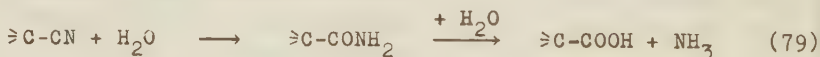
Abb. 2.- Ausschnitt aus dem Ultrarot-Spektrum von Triäthyl-(iso)cycano-silan (nach T.A. BITHER, W.H. KNOTH, R.V. LINDSEY JR. und W.H. SHARKEY ⁴⁴⁾).

..... Raumtemperatur
 ————— 80°

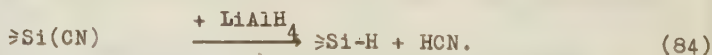
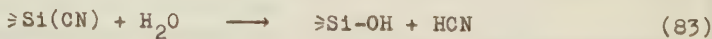
in Betracht, weil sie in den Spektren anderer Silylverbindungen auch vorkommen (s. UR-Spektren Nr. 1-5, S. 83 und 84) und jedenfalls auf Schwingungen der Si-CH₃-Gruppen beruhen.

Für die Theorie von BITHER und Mitarbeitern spricht zweifellos, daß nach allen bisher bekannten Bildungsweisen konstitutionell identische Produkte erhalten wurden. In Einklang mit der Annahme eines beide Komponenten enthaltenden Gleichgewichts stehen auch die teilweise widersprechenden Reaktionen der (iso)-Cyano-silane, die zudem wegen des ganz anderen Charakters dieser Verbindungen für einen Vergleich mit analogen organischen Substanzen ungeeignet erscheinen, was beispielsweise in der überaus heftig verlaufenden Hydrolyse der (iso)Cyano-silane zum Ausdruck kommt.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß mit der Hydrolyse und der Hydrierung mittels Lithiumalanat die Identifizierung der organischen Isomeren normalerweise ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann:



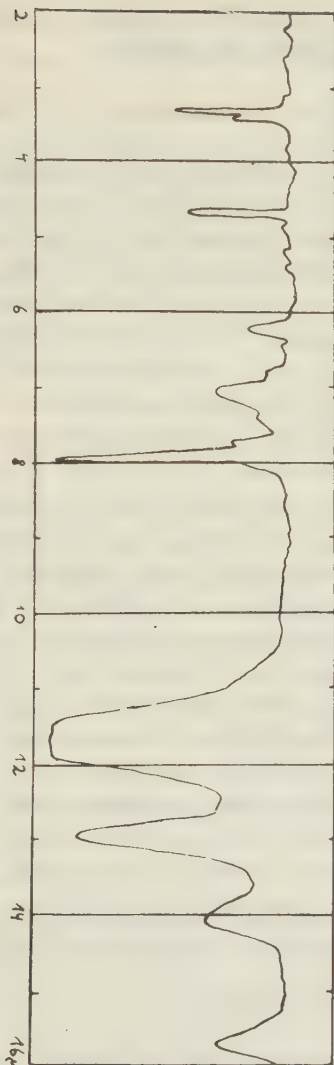
während die Si-(CN)-Bindung der (iso)Cyano-silane bei Durchführung dieser Operationen stets gespalten wird ⁸¹⁾:



Zum Vergleich mit den auf S. 85 gezeigten Spektren von

- a) Trimethyl-(iso)cyano-silan Me₃Si(CN) (Nr. 6) und
- b) Dimethyl-di(iso)cyano-silan Me₂Si(CN)₂ (Nr. 7)

Abb. 3.- Ultrarot-Spektrum von Trimethyl-(iso)ciano-silan (nach J.J. MC BRIDE und H.C. BEACHELL 81)).



aus dem in den Versuchen 44 und 46 gewonnenen Material ist in Abb. 3 das gesamte Spektrum von Trimethyl-(iso)ciano-silan nach MC BRIDE und BEACHELL wiedergegeben 88).

Abgesehen von einer durch die Verdoppelung der Cyanogruppe hervorgerufenen Steigerung der Intensität beider Cyanidbanden im Bereich von $4,5 - 4,8\mu$ beim Spektrum des Dimethyl-di(iso)-ciano-silans wird für dieses ein unverhältnismäßig großes Anwachsen der Isonitril-Bande bei $4,77\mu$ (2096 cm^{-1}) gegenüber der diesbezüglichen Absorption im Spektrum des Trimethyl-(iso)ciano-silans konstatiert.

Es ist dies ein Effekt, der auch bei Erhöhung der Temperatur beobachtet wurde (s. Abb. 2). Da mit letzterer eine Abnahme der Stabilität verbunden ist (s. 2.3.4., S. 67 - 68), zeichnet sich auf Grund der Spektren ein Zusammenhang zwischen dem Isonitril-Anteil im Gleichgewicht und der Neigung zur Polymerisation ab.

88) Einen weiteren Nachweis des Vorliegens von n-Cyanid-Konfiguration für $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CN})$ (aus $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{Hg}(\text{CN})_2$) scheinen A. KACZMARCZYK u. G. URRY (Abstr. 136. Meet. Amer. chem. Soc.) nach einer kurzen Notiz geführt zu haben: Angew. Chem. 72, 173 (1960).

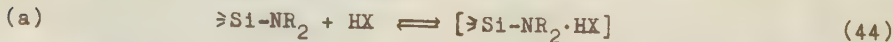
2.4. Zum Chemismus der Reaktion von Aminosilanen mit Säuren.

2.4.1. Nachweis der Protonaddition als Primärschritt der Umsetzung von Aminosilanen mit Säuren.

Bei der Umsetzung von Silicium-tetrachlorid mit Piperidin glaubte C.S. LEONARD ⁸⁹⁾ im Jahre 1921, ein "Silyl-piperidiniumsalz" $\text{Si}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4 \cdot 4 \text{HCl}$ gefunden zu haben, doch unterließ er es, den Siliciumgehalt der Verbindung zu bestimmen. Erst vor relativ kurzer Zeit konnte die fehlerhafte Annahme berichtigt und festgestellt werden, daß es sich in Wirklichkeit um Piperidiniumchlorid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl}$ handelte ⁵⁹⁾. Auch ein ähnliches Anilinderivat $\text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_2\text{Ph}$ ist postuliert worden ⁶⁶⁾. Doch dürfte seine Existenz auf dem gleichen Irrtum beruhen, der dem Autor mit dem entsprechenden Pyridin-Komplex $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Py}_4$ unterlaufen ist, welcher von U. WANNAGAT und F. VIELBERG ⁹⁰⁾ als ein Gemisch von Pyridinhydrochlorid und Kieselsäure erkannt wurde.

In der Reihe bisher beschriebener "Silylammonium"-Verbindungen bleiben 3 recht unwahrscheinlich anmutende Chlorhydrate übrig ⁹¹⁾. Die damit befaßte Arbeit enthält jedoch Angaben, die einer kritischen Prüfung nicht standhalten. Beispielsweise wird für das vermeintliche Dichlorhydrat von Bis(dimethylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ein Festpunkt (der einzige, der überhaupt angegeben ist) von $171-173^\circ$ genannt, bei welcher Temperatur auch Dimethylamin-chlorhydrat $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (Fp. 171°) schmilzt. Es dürfte also nicht schwer fallen, auch diese Ergebnisse zu widerlegen, zumal die Umsetzung der analogen Äthylverbindung $\text{SiCl}_2(\text{NEt}_2)_2$ mit Chlorwasserstoff (s. 2.1.1., Versuch 27, S. 48) ein ganz anderes Resultat (Ersatz von NEt_2 durch Cl) zeitigte (vgl. (48), S. 47).

Freilich mögen Salze dieser Art bei genügend tiefen Temperaturen als Primärprodukte einer Reaktion nach (s. S. 46):

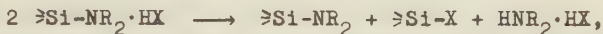


89) C.S. LEONARD, J. Amer. chem. Soc. 43, 2618 (1921).

90) U. WANNAGAT u. F. VIELBERG, Z. anorg. Chem. 291, 310 (1957).

91) R. CASS u. G.E. COATES, J. chem. Soc. 1952, 2347.

existieren. Doch kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß sie beim Erwärmen nach vorhergehender teilweiser Dissoziation weitgehend unter Substitution und damit Abspaltung des Silylrestes zerstört werden, sofern die räumlichen Verhältnisse der Verbindung $\geq \text{Si-NR}_2 \cdot \text{HX}$ dies zulassen ⁺):



womit gesagt ist, in welcher Richtung sich Bemühungen um die Darstellung stabiler Salze von Aminosilanen zu bewegen haben. Die Substitution am Silicium ist, so weit sie einem normalen $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus folgt, von sterischen Einflüssen stark abhängig. Zahlreiche Beispiele einer erschwerten oder gar nicht erfolgenden Bildung von Aminosilanen (vgl. 1.3.4., S. 43) beweisen diese Tatsache unter anderem.

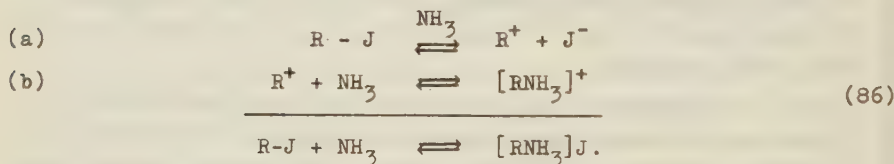
Allerdings sind dafür nicht, wie an anderer Stelle (s. 1.3.4.) bereits ausführlich dargelegt, sterische Faktoren allein maßgebend. Während nämlich z.B. Tris(dimethylamino)-chlor-silan $\text{SiCl}(\text{NMe}_2)_3$ durch 6-stündiges Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr mit einem dreifachen Überschuß an Dimethylamin nur zu ca. 35 % in die Tetraamino-Verbindung $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ übergeht ⁵⁹), bildet sich die gleiche Verbindung bei Anwendung des entsprechenden Bromsilans (bzw. direkt aus Silicium-tetrabromid in einem Arbeitsgang) mit Ausbeuten um 70 % in der Kälte (vgl. S. 44). Nochmals gesteigerte Reaktivität ist beim analogen Jodsilan zu erwarten.

Als Ursachen für die beobachtete Tendenz zunehmender Reaktionsfähigkeit des an Silicium gebundenen Halogens gegenüber Aminen in der Richtung vom Fluor zum Jod hin sind die folgenden Faktoren zu diskutieren: (1) Der π -Anteil der Si-Hal-Bindung fällt

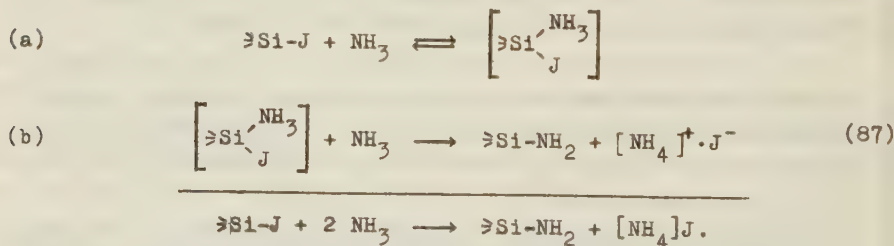
⁺) Eine sterische Reaktions-Hinderung (im Gegensatz zu der konstitutionell bedingten, die als Voraussetzung für die Existenz von "Silylammonium-salzen" angesehen wird) wurde bislang noch bei keiner Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen mittels Säuren konstatiert und scheint auch nach den Ergebnissen der nachfolgend beschriebenen Versuche 48 und 49 bei Umsetzungen dieser Art nicht aufzutreten. Ein solcher Reaktionsverlauf ist demgemäß als aktiviert anzusehen im Vergleich zu normalen $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen (vgl. dazu die Ausführungen zur sterischen Reaktions-Hinderung im Abschnitt 1.3.4., S. 43 f.).

zum Jod hin ab ⁺) im Zusammenhang mit abnehmender Elektronegativität ("Elektroneutralitätsprinzip", vgl. S. 20) und wachsendem Atomradius. (2) Die damit in Richtung vom Fluor zum Jod hin zunehmend schwächere Si-Hal-Bindung wird durch erhöhte Polarisierbarkeit im gleichen Sinn zusätzlich beeinflusst.

Ein Vergleich mit den entsprechenden Vorgängen in der organischen Chemie macht die Verhältnisse beim Silicium deutlicher. Die C-Hal-Bindung zeigt eine gleichermaßen wie beim Silicium in Richtung vom Fluor zum Jod hin gesteigerte Reaktionsfreudigkeit gegenüber Aminen ⁹²⁾, weil die C-J-Bindung unter dem Einfluß des Amins am leichtesten polarisiert werden kann, z.B.:



Eine bis zur Bildung eines Anions gehende Polarisierung erfolgt beim Silicium wegen dessen potentieller d-Niveaus nicht in analoger Weise, sondern über die in vielen Fällen (H = R) faßbare Stufe eines bipyramidalen Komplexes mit sp³d-Bastardisierung und nur unter Mitwirkung einer zweiten Amin-Molekel:

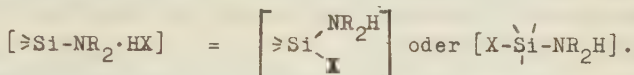


Das Intermediärprodukt (rechte Seite der Gl. 87a) unterscheidet sich danach möglicherweise bei gleichen Liganden an Silicium und Stickstoff vom Intermediärprodukt der Aminosilan-Substi-

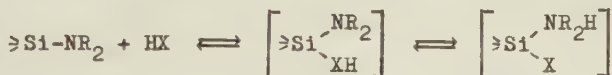
⁺) Vgl. L. PAULING ⁴⁾, S. 310 f.

⁹²⁾ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 11/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, S. 26.

tution mittels Säuren (rechte Seite der Gl.(44a), S. 74) nur in der Stellung der Gruppen $\text{-NR}_2\text{H}$ und -X zueinander^{*)} (vgl. Einleitung, Abschnitt 2., S. 4 f.):



Für das Entstehen dieses Primärprodukts nach (44a) gibt es theoretisch neben der aus (87a) abzuleitenden Reaktionsmöglichkeit:



die Alternative der primär am Stickstoff stattfindenden Proton-Addition:



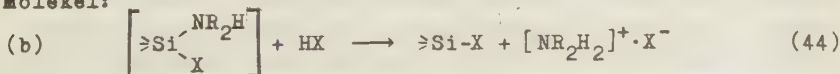
wonach auf dem der Aminanlagerung entgegengesetzten Wege⁺⁺⁾ die pentavalente Zwischenstufe durch Einbau des Anions von außen her zustande kommt:



Die Polarisierung der Si-N-Bindung erfolgt hierbei also durch das Proton, und die Annahme eines "Vorderseitenangriffs" (s. Einleitung, S. 4 f. und Gl.(1a), S. 4) durch das Anion liegt nahe. Die Folge davon sollte weitgehende Unabhängigkeit der Reaktion von sterischen Faktoren sein, welche somit als Kriterium für

^{*)} Die im Folgenden gebrauchten Formeln sollen jedoch die räumliche Anordnung der Liganden nicht wiedergeben, weil eine Festlegung auf eine der alternierenden Strukturen (die auch nur für den Fall stabiler Addukte sinnvoll erscheint) experimentell vorerst nicht getroffen werden kann.

⁺⁺⁾ Der Acylrest durchläuft unter Mitwirkung einer zweiten Säure-Molekel:



die gleichen Bindungszustände wie bei der Aminanlagerung in umgekehrter Reihenfolge (vgl. Gl. 87):

Ionenbindung $\longrightarrow \text{sp}^3\text{d-} \longrightarrow \text{sp}^3\text{-Bastardbindung.}$

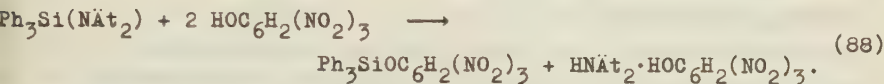
die Wahrscheinlichkeit des letzteren Chemismus anzusehen ist. Man erkennt, daß stabile "Silylammonium-salze" bevorzugt entstehen werden, wenn das nach (44) (S. 46) durch Substitution der Amino-gruppe neu zu bildende Silan-Molekül aus räumlichen Gründen nicht aufgebaut werden kann.

Eine weitere Bildungsmöglichkeit für salzartige Additionsverbindungen ist wahrscheinlich noch dadurch gegeben, daß das Anion abgesehen von dem zentralen Si-Atom noch mit einem oder mehreren Liganden in Resonanz tritt, wofür als Beispiel die Verbindung $\text{SiJ}_4 \cdot 4 \text{Py}$ ²⁰⁾ genannt sei. Darüber hinaus gibt es offenbar resonanzstabilisierte Addukte, die sich vom SiF_6^{2-} -Ion ableiten lassen und zu denen wahrscheinlich die weiteren Pyridinderivate $\text{SiX}_4 \cdot 2 \text{Py}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit symmetrischer, vermutlich octaedrischer Struktur gehören. Die nicht in diese beiden Kategorien einzuordnenden stabilen Komplexe mit 5 Liganden am Silicium sind somit wohl als Übergangsformen zwischen den beiden Extremen anzusehen und können zusammen mit den unter den gegebenen Bedingungen ihrer Bildung instabilen additiven Verbindungen als Modelle für den schon von N.V. SIDGWICK ³⁾ postulierten pentavalenten Übergangszustand der nukleophilen Substitution am Silicium aufgefaßt werden.

In Übereinstimmung mit der oben entwickelten These konnten tatsächlich bei mehreren orientierenden Versuchen mit Aminosilanen und Säuren, deren Reaktionen nach normalem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus aus sterischen Gründen gehindert sein oder ganz unterbleiben sollten, sehr heftig - in einem Fall unter Selbstentzündung des Reaktionsgemisches - erfolgende Umsetzungen beobachtet werden.

So setzt sich Triphenyl-chlor-silan Ph_3SiCl nicht mehr mit Diäthylamin HNät_2 um, so daß Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ auf andere Weise gewonnen werden muß (vgl. 1.3.2., S. 39 f.). Dagegen reagierte 1 mmol (332 mg) von letzterem mit 2 mmol (459 mg) Pikrinsäure $\text{HOOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ (Versuch 48,1), wenn man die Äther-Lösung des Aminosilans mit der Säure zusammen 2 1/2 Stunden lang unter Rückfluß kochte. Die Lösung wurde vom Rückstand getrennt, und die daraus gewonnene gelbe Substanz in Benzol aufgenommen. Nach Filtrieren der Lösung konnten durch Zufügen des gleichen Volumens Petroläther unter Kühlen gelbe Kristalle ausge-

fällt werden, die nach qualitativen Proben zwar Silicium und Pikrinsäure bzw. -säurerest, aber kein Amin enthielten und demnach für den Triphenylsilyl-ester ⁺⁾ der Pikrinsäure gehalten wurden:

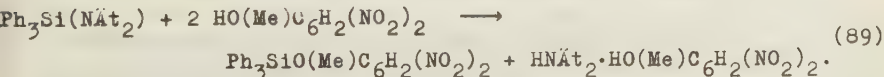


Durch Hydrolyse in benzolischer Lösung wurde aus dem Ester Triphenyl-silanol Ph_3SiOH erhalten und am Schmelzpunkt als solches erkannt. Eine Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes der gelben Kristalle ließ allerdings darauf schließen, daß nahezu 50 %ige Hydrolyse bereits bei Darstellung und Isolierung der geringen Substanzmenge (234 mg = 48,0 % d.Th., zu deren 50 %iger Zersetzung weniger als 5 mg Wasser ausreichen) erfolgt war:

	% C	% H	% N
gef.	<u>64,54</u>	<u>4,38</u>	<u>5,58</u>
1. ber. f. $\text{Ph}_3\text{SiOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	59,13	3,52	8,62
2. ber. f. $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2) \cdot \text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	59,99	5,03	10,00
3. ber. f. Ph_3SiOH	78,22	5,84	0
4. ber. f. 55 % 1. + 45 % 3.	<u>65,10</u>	<u>4,25</u>	<u>5,88</u>

Der gefundene H-Wert von 4,38 % sprach ebenso wie der C- und N-Wert gegen das Vorliegen von Triphenylsilyl-diäthylammonium-pikrat $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2) \cdot \text{HOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$.

Mit einer weiteren Umsetzung von 1 mmol (333 mg) Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ und 2 mmol (395 mg) 4,6-Dinitro-o-kresol $\text{HO}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$ konnte die Annahme der Esterbildung qualitativ bestätigt werden (Versuch 48,2):



Auch die Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan

⁺⁾ Da man jedoch hier von einem "Ester" nur in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der Pikrinsäure sprechen kann, wäre die Verbindung richtiger als Triphenyl-2,4,6-trinitro-phenoxy-silan zu benennen.

$\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ aus $\text{Si}(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}$ ist bezüglich der Einführung der vierten Dimethylaminogruppe erschwert (vgl. 1.3.4., S. 43 f.).

1 mMol (205 mg) $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ mit 8 mMol (1837 mg) Pikrinsäure gemischt entzündete sich demgegenüber beim tropfenweisen Versetzen mit Benzol (Versuch 49,1).

Daher wurden nun 5 mMol (1022 mg) des Aminosilans $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ zunächst mit 15 ml Benzol vermischt und dazu vorsichtig 5 mMol (1146 mg) Pikrinsäure eingebracht (Versuch 49,2). Nach halbstündigem Kochen unter Rückfluß waren 1,001 g dunkelbrauner Kristalle entstanden, die bei $155\text{--}157^\circ$ schmolzen und in Dioxan mit dunkelroter Farbe löslich waren. Mit Hilfe von Petroläther konnte aus der filtrierten Lösung ein schwarzbraunes, bald erstarrendes Öl ausgefällt werden, in welchem qualitativ Silicium und Amin nachgewiesen wurden.

Weiterhin wurden 2 mMol (418 mg) Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ in siedendem Äther 2 1/2 Stunden lang mit 8 mMol (1844 mg) Pikrinsäure behandelt und dabei 1,949 g braungelber Kristalle vom Schmelzpunkt $156\text{--}157^\circ$ gewonnen, die aus Dioxan ein Silicium und Amin enthaltendes rötlich-braunes Produkt ergaben (Versuch 49,3).

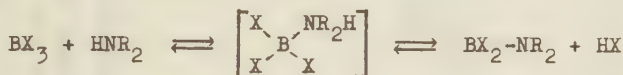
Welcher Art die zuletzt erhaltenen Substanzen waren, ließ sich nicht entscheiden. Doch erscheint auf Grund dieses und des vorhergegangenen Versuchs eine Reaktionsbereitschaft der verwendeten Aminosilane gegenüber Säuren und wegen der räumlichen Verhältnisse bei beiden Komponenten eine primäre Salzbildung (Protonanlagerung) am Stickstoff als erwiesen.

2.4.2. Die Schrägbeziehung B-Si in der Sicht nukleophiler Substitutionsreaktionen.

Als Modell für die Vorgänge bei der Bildung der Aminosilane und bei deren Reaktion mit Säuren können entsprechende Verhältnisse in der Bor-Chemie angesehen werden. Graduelle Unterschiede ergeben sich daraus, daß Übergängen beim Bor vom Bindungstyp sp^2 nach sp^3 und umgekehrt solche von sp^3 nach sp^3d beim Silicium gegenüberstehen. Demgemäß sind die Grenzen der zur Komplex-

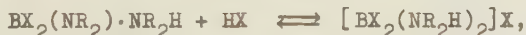
bildung befähigten Verbindungen in der Bor-Chemie weiter gesteckt, weil die Tendenz zur Erreichung der 8er-Schale hier dominiert. Addukte bilden sich daher auch beim Bor allgemein leichter, und sie sind stabiler als die des Siliciums.

So entstehen beispielsweise bei der Einwirkung von sekundärem Amin HNR_2 auf Borhalogenide BX_3 primär Additionsverbindungen der Zusammensetzung $\text{BX}_3 \cdot \text{NR}_2\text{H}$ ²³⁾, welche ebenso aus den freien Basen $\text{BX}_2\text{-NR}_2$ mit den Säuren HX gebildet werden:



und die sich in Abhängigkeit von den Liganden an Bor und Stickstoff mit einem Überschuß von Amin bzw. Säure mehr oder weniger leicht in die Substitutionsprodukte $\text{BX}_2(\text{NR}_2)$ bzw. BX_3 überführen lassen. Ähnliches gilt für primäre Amine H_2NR ⁹³⁾ sowie für Reaktionen von Aminen mit Organo-borin-derivaten $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$ ⁹⁴⁾.

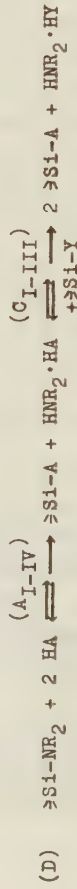
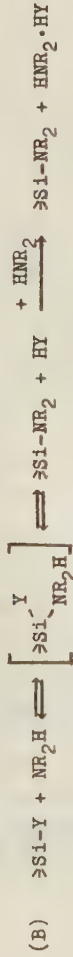
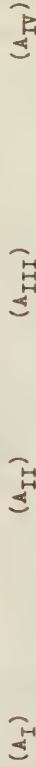
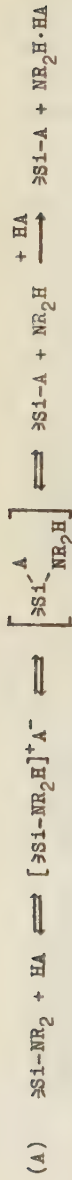
Das Addukt $\text{BX}_3 \cdot \text{NR}_2\text{H}$ vermag jedoch noch auf andere als die oben angedeutete Weise mit überschüssigem HNR_2 zu reagieren (s. (3), S. 8). Das dabei gebildete Halogenid $[\text{BX}_2(\text{NR}_2\text{H})_2]\text{X}$ ist im Gegensatz zu Silylammonium-salzen $[\text{Si-NR}_2\text{H}]\text{X}$ beständig, weil mit der Bildung des zugrunde liegenden Borazans $\text{BX}_2(\text{NR}_2) \cdot \text{NR}_2\text{H}$, von welcher Base man sich das Halogenid als deren Salz mit der Säure HX abgeleitet denken kann:



die Acceptoreigenschaften des Bors erschöpft sind. Das Aminderivat des vierbindigen Bors, B-NR_2 , verhält sich demnach eher wie eine vergleichbare Verbindung seines Nachbarn Kohlenstoff im Periodensystem, C-NR_2 , als wie die entsprechende Siliciumverbindung Si-NR_2 oder ein formal analoger Si(5)-Komplex Si-NR_2 , weil die freie d-Schale des Siliciums eine Anlagerung weiterer Liganden über die Zahl 4 und 5 hinaus gestattet.

93) K. HERTWIG, Dissertation, Univ. München 1945.

94) Zusammenfassende Übersicht: a. E. WIBERG, *Fiat Review*, Bd. 23, *Anorg. Chem. I. Teil*, S. 125 f.; b. J. GOUBEAU, *Fiat Review*, Bd. 23, *Anorg. Chem. I. Teil*, S. 216 f.



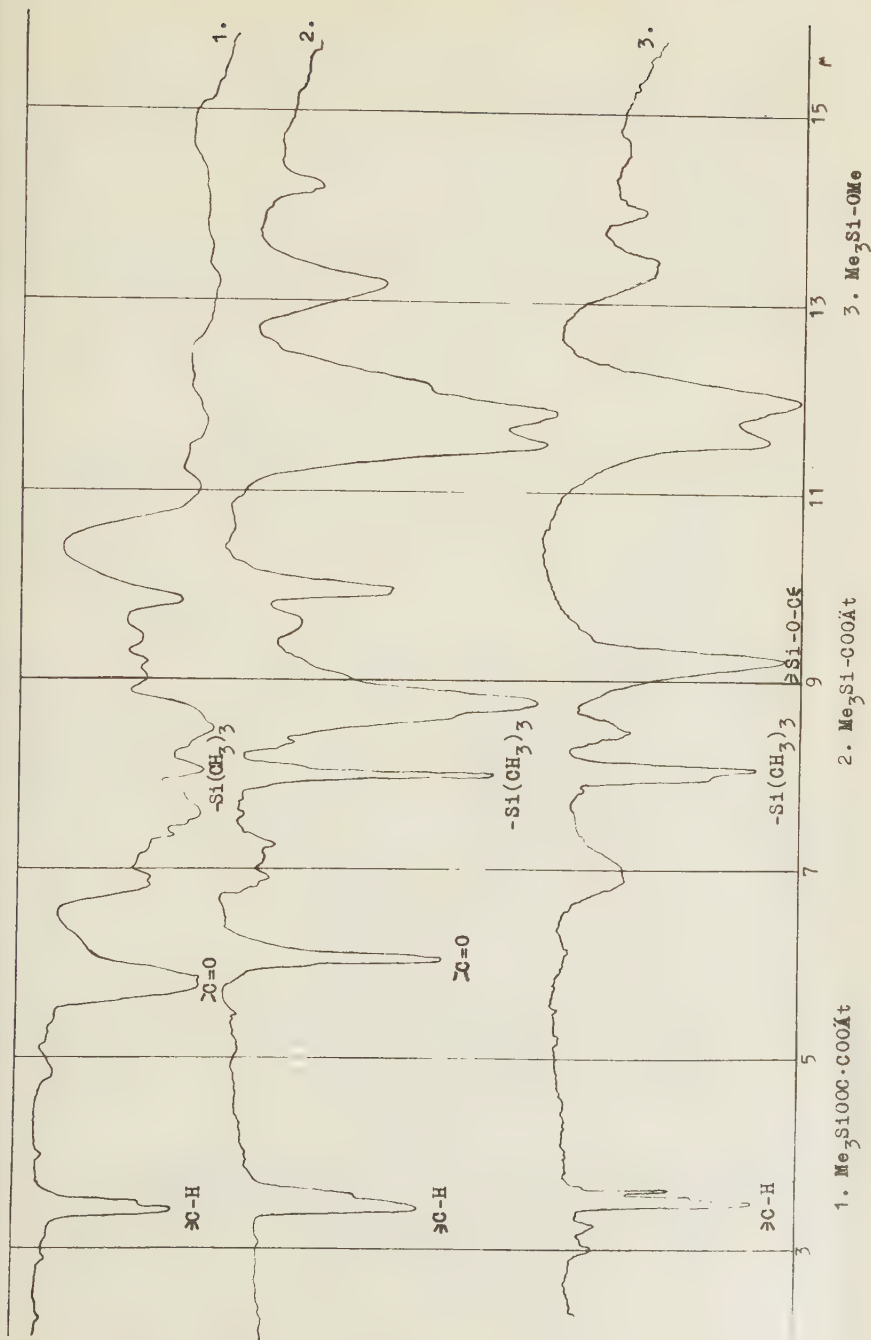
Y, A, Z = Acyl-, bzw. Reste H-acider Verbindungen
 $(K_{HY} > K_{HA} > K_{HZ})$

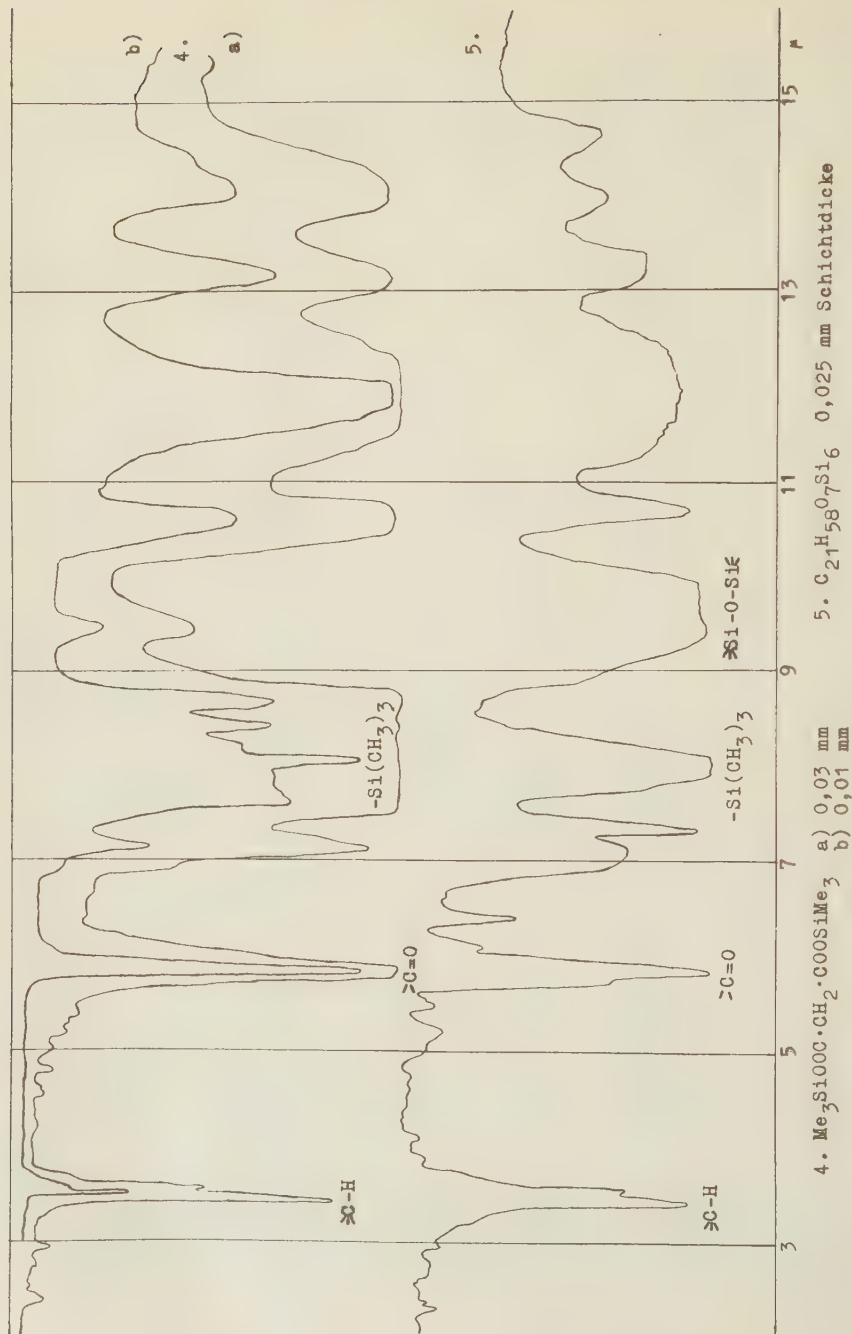
R = H, Alkyl, Aryl

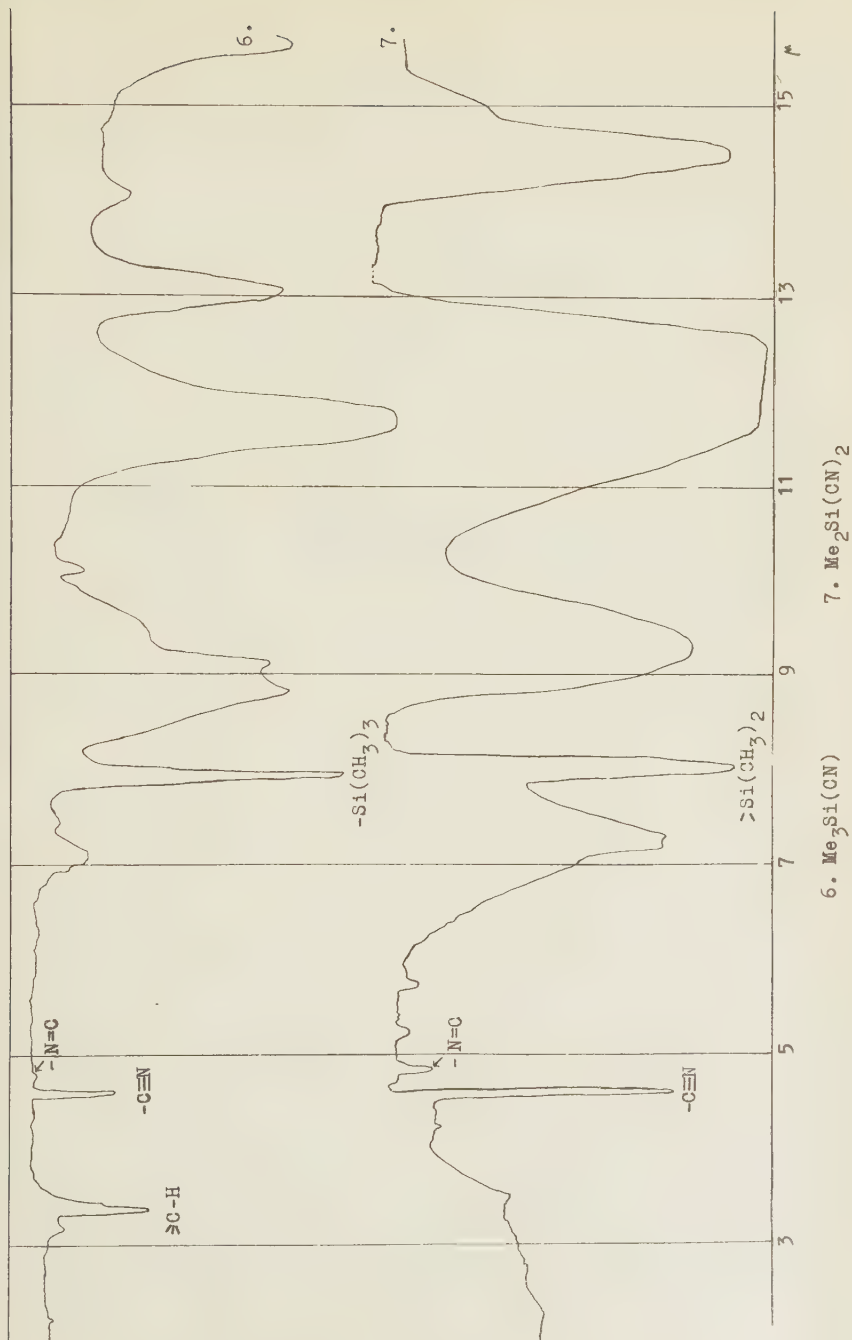
(A) = direkte Acylsubstitution von Aminosilanen
 (B) = Amins substitution von Acyleilanen
 (zum Vergleich mit A)

(C) und (D) = indir. Acylsubstitution von Aminosilanen

Schematische Übersicht zu den Anwendungsmöglichkeiten der Acylsubstitution von Aminosilanen und deren Verlauf.







Beschreibung der Versuche

Allgemeines.

I. Analytische Methoden.

a) Silicium: In Anbetracht der Bedeutung der Siliciumbestimmung im Rahmen dieser Arbeit sei diese zuerst und etwas ausführlicher behandelt. Bei der strukturellen Verschiedenheit der Verbindungen, deren Siliciumgehalt quantitativ zu erfassen war, wurde die jeweils günstigste Methode ausgewählt, die im Einzelfall also jedes Mal zu vermerken sein wird.

Anfängliche Versuch, Silicium-Analysen von Silylestern im Platintiegel durch Abrauchen mit Schwefelsäure auszuführen, wurden bald wieder aufgegeben, da Verluste von ca. 5 % eintraten. Verwendung 60 %iger Perchlorsäure ⁹⁵⁾ an Stelle konzentrierter Schwefelsäure lieferte nur mit gewissen Verbindungen, beispielsweise Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$, einwandfreie Ergebnisse.

Stets zu niedrige Werte wurden weiterhin auch bei der Bestimmung des Siliciums durch Aufschluß in der PARR-Bombe ⁹⁶⁾ und anschließendem Fällen des SiO_2 aus salzsaurer Lösung mit Hilfe von Gelatine ⁹⁷⁾ gefunden.

Rasch und exakt ließ sich Silicium dagegen in der von J.F. HYDE und R.C. DE LONG ⁹⁸⁾ angegebenen Weise bestimmen. In den dazu benutzten einseitig geschlossenen Quarzrohren von ca. 2 cm Durchmesser und etwa 12 cm Länge wurden mit Auswaagen um 0,01 g noch gute Ergebnisse erzielt.

Zur Oxydation des beim Abrauchen mit Schwefelsäure auftretenden Kohlenstoffs zugefügte Salpetersäure kann gleichfalls zu Verlusten führen, wenn die Möglichkeit zu intermediärer Bildung flüchtiger Salpetersäure-silylester besteht, beispielsweise bei Trimethylsilyl-Verbindungen. War deren Zusatz etwa bei Anwe-

95) H. GILMAN, R.N. CLARK, R.E. WILEY u. H. DIEHL, J. Amer. chem. Soc. 68, 2728 (1946).

96) CHAO-LÜN TSENG u. TSUNG-YI CHAO, Science Reports Natl. Univ. Peking 1 (Nr. 4), 21 (1936).

97) L. WEISS u. H. SIEGER, Z. analyt. Chem. 119, 245 (1940).

98) J.F. HYDE u. R.C. DE LONG, J. Amer. chem. Soc. 63, 1194 (1941).

senheit von Phenylgruppen nicht zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß vordem durch Erhitzen mit Schwefelsäure allein Siliciumdioxid bereits vollständig abgeschieden war.

b) Cyanid wurde argentometrisch nach LIEBIG titriert. Bei vorhergehender Hydrolyse der (iso)Cyano-silane mit verd. NH_3 traten allerdings infolge zu heftiger Reaktion Verluste an HCN ein.

c) Halogen: Chlorid und Bromid wurden argentometrisch nach MOHR bestimmt, nachdem Silylderivate vorher in zweckmäßiger Weise hydrolysiert worden waren.

d) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen führten die mikroanalytischen Laboratorien H. GEYER, München und Dr. Ing. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr. aus.

e) Organische Säurereste in Silylestern konnten durch acidimetrische Titration nach vorausgegangener Hydrolyse erfaßt werden, Oxalsäure wurde darüber hinaus oxydimetrisch titriert.

f) Stickstoff: Die Bestimmung des Stickstoffs in Aminen erfolgte nach KJELDAHL, im Trimethylsilyl-ester der Salpetersäure nach ARNDT; Verbrennungsanalysen lieferte das mikroanalytische Laboratorium Dr. Ing. A. SCHOELLER, Kronach/Ofr.

II. Ausgangssubstanzen.

1. Organo-halogen-silane.

Organo-halogen-silane $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ wurden in dankenswerter Weise von den Firmen WACKER, Burghausen und GOLDSCHMIDT, Essen zur Verfügung gestellt. Das technische Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl (Kp. $57,3^\circ$) mußte zunächst mit Hilfe von Pyridin von dem darin enthaltenen Silicium-tetrachlorid SiCl_4 befreit werden. Sodann konnte es, wie auch das rohe Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 (Kp. 70°), durch mehrmaliges Rektifizieren über eine Füllkörperkolonne rein erhalten werden. Diphenyl-dichlor-silan Ph_2SiCl_2 (Kp. $305,2^\circ$ ⁺⁾) und Phenyl-trichlor-silan PhSiCl_3 (Kp. $201,5^\circ$ ⁺⁾) wurden jeweils vor Gebrauch bei vermindertem Druck frisch destilliert.

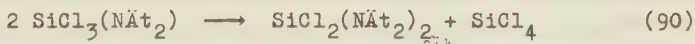
Auf die Herkunft der meisten weiteren Ausgangsstoffe

⁺⁾ E.G. ROCHOW ³⁹⁾, S. 184.

wird im Text hingewiesen werden. In einzelnen Fällen, bei denen in der Literatur angegebene Verfahren modifiziert oder von Literaturangaben abweichende Ergebnisse erzielt wurden, erscheint es dagegen notwendig, nachfolgend auf die Darstellung der betreffenden Substanzen ausführlicher einzugehen.

2. Diäthylamino-chlor-silane.

Bei allen Versuchen zur Darstellung von Diäthylamino-trichlor-silan $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ ⁹⁹⁾ aus Silicium-tetrachlorid und Diäthylamin (Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{HNät}_2 = 1 : 2$ bis $1,5 : 2$) in Äther ⁵⁹⁾ sowie in Benzol wurde stets überwiegend Bis(diäthylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ erhalten. Die Tendenz zur Ausbildung des Derivates mit paarweise gleichen Liganden mag dieselben Ursachen haben, die auch zur Komproportionierung von Piperidino-chlor-silanen führten (vgl. (32), S. 38). Auf eine vergleichbare Dismutation beim Erhitzen:



wird aus einer unverhältnismäßig großen Ausbeuteverminderung nach nochmaliger Destillation geschlossen.

Tris(diäthylamino)-chlor-silan $\text{SiCl}(\text{Nät}_2)_3$, das aus Silicium-tetrachlorid und Diäthylamin im Molverhältnis $1 : 6$ und darüber ebenfalls mit schlechter Ausbeute gebildet wird, ist zu einer (90) entsprechenden Reaktion aus sterischen Gründen nicht befähigt. Die von H. BREEDERVELD und H.J. WATERMAN ⁵⁹⁾ angegebenen Ausbeutezahlen an Diäthylamino-chlor-silanen $\text{SiCl}_{4-n}(\text{Nät}_2)_n$ ($n = 1 - 4$) aus den Umsetzungen der Ausgangsstoffe im Molverhältnis $\text{SiCl}_4 : \text{HNät}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 8$ geben die Verhältnisse deutlich wieder:

n	1	2	3	4
% Ausbeute	45	53	39 ^{*)}	0

99) Die Verbindung $\text{SiCl}_3(\text{Nät}_2)$ gehört zu den am längsten bekannten Aminosilanen: A. MICHAELIS u. K. LUXEMBOURG, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 714 (1896).

*) Die Darstellung erfolgte hierbei aus Bis(diäthylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ und Diäthylamin im Molverhältnis $1 : 4$; die Umsetzung von 1 Teil SiBr_4 mit 10 Teilen HNät_2 führt dagegen in 76 %iger Ausbeute zu $\text{SiBr}(\text{Nät}_2)_3$ ⁶⁴⁾ (vgl. 1.3.4., S. 43 f.).

1. Ersatz an Silicium gebundenen Halogens.

1.1. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Acylgruppen.

Versuch 1: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-chlor-silan und Oxalsäure.

0,1 Mol (9,0 g) durch Hochvakuum-Sublimation entwässerter Oxalsäure wurden in einem mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Kolben mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan in einem Ölbad erhitzt und die Badtemperatur allmählich auf 150° gesteigert. Der Kolben tauchte dabei gerade so tief in das Bad ein, daß der Dampf und das gebildete Gas keine Stauung des zurückfließenden Kondensates im Kühler verursachten.

Nach 6 Stunden hatte sich die Säure unter HCl-Entwicklung aufgelöst. Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisierte der Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester in großen farblosen Platten, die unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit von der Mutterlauge filtriert, mit wenig Trimethyl-chlor-silan gewaschen und im Vakuum in der Kälte getrocknet wurden. Im Hochvakuum sublimierte die Verbindung bereits oberhalb Zimmertemperatur.

Zusammen mit einer durch Einengen des Filtrates gewonnenen weiteren Fraktion betrug die Ausbeute 22,1 g (94,4 % d. Th.). Der nochmals aus Trimethyl-chlor-silan umkristallisierte Ester zeigte einen Schmelzpunkt von 62-63°.

Die Verbindung erwies sich als äußerst hydrolyseempfindlich; die glasklaren Kristalle überzogen sich an feuchter Luft in wenigen Minuten mit einer weißen Kruste von Oxalsäure. Wie mit Wasser reagierte der Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester augenblicklich mit Alkohol und mit einer ätherischen Lösung von Ammoniak unter Bildung von Hexamethyl-disiloxan und (statt Oxalsäure) Oxalsäureester oder Oxamid.

Zur Analyse wurde daher, um Luftfeuchtigkeit auszuschließen, eine Lösung des Esters in reinem Trimethyl-chlor-silan hergestellt, diese im Hochvakuum in einem Schliffgefäß bekannten Gewichts von Lösungsmittel befreit und in dem darauf mit trockene-

ner Luft gefüllten Gefäß entweder gleich weiter behandelt (bei Titrationen) oder aus diesem zur Analyse ausgewogen:

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,47 g (20 ml ^{*)})	0,1781 g	0,217°	239,6
Benzol	0,1224 g	0,158°	226,2
		(ber.: 234,4)	

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0688 g	0,0357 g	24,24
0,0968 g	0,0497 g	23,98
		(ber.: 23,95).

Gegenüber Schwefelwasserstoff zeigte sich der Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester beständig. Um dies nachzuprüfen, wurde mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur H_2S in eine ätherische Lösung der Substanz eingeleitet. Nach Vertreiben des Äthers blieb unveränderter Ester, durch Schmelzpunkt nach vorangegangener Sublimation nachgewiesen, zurück.

Versuch 2: Einwirkung von Dimethyl-dichlor-silan auf Oxalsäure.

0,05 Mol (4,5 g) wasserfreie Oxalsäure entwickelten, einen Tag lang mit 25 ml (ca. 0,2 Mol) Dimethyl-dichlor-silan unter Rückfluß gekocht, kaum Chlorwasserstoff. Durch Filtrieren konnte die eingesetzte Säure unverändert zurückgewonnen werden (Bestimmung des Fp.), das Filtrat destillierte ohne größeren Rückstand.

Versuch 3: Darstellung von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-chlor-silan und Malonsäure.

Wie beim Versuch 1 (s. S. 89) wurden 0,1 Mol (10,4 g) Malonsäure (durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol gereinigtes

^{*)} Das Gewicht des Inhalts zweier mit Benzol gefüllter Vollpipetten von 20 ml wurde einmal bestimmt und die Werte (17,47 g und 17,56 g) bei den ausgeführten Bestimmungen entsprechend eingesetzt.

technisches Produkt) mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan 9 Stunden lang bis zum Nachlassen der HCl-Entwicklung behandelt. Ein Versuch, das von überschüssigem Trimethyl-chlor-silan getrennte Reaktionsprodukt an der Wasserstrahlpumpe zu destillieren, scheiterte daran, daß bereits bei einer Badtemperatur von wenig mehr als 60° durch heftiges Schäumen angezeigte Zersetzung der Substanz eintrat. Dagegen konnten bei sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung im Hochvakuum 23,6 g, 95,2 % der theoretisch möglichen Menge, des flüssigen, wie der Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester rasch hydrolysierenden, Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-esters bei 51-54° isoliert werden.

Zur Analyse und Aufnahme des Ultrarot-Spektrums (s.S.84) wurden mehrere Proben der Substanz unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in kleine Glasampullen aufgezogen und abgeschmolzen.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,0960 g	0,110°	253,5 (ber.: 248,4)

b. Malonsäurebestimmung durch acidimetrische Titration nach Hydrolyse mit Wasser:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,2089 g	16,20 ml (F = 1,024)	41,34 (ber.: 41,91).

Versuch 4: Darstellung von Phthalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-chlor-silan und Phthalsäure.

Wie bereits beschrieben (s. Versuch 1, S. 89) wurden 0,1 Mol (16,6 g) aus Äthanol umkristallisierter Phthalsäure mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan etwa 20 Stunden lang unter geringer HCl-Entwicklung gekocht. Während der größte Teil der Säure bereits aufgelöst war, begann das Gemisch wegen zunehmender Gasentwicklung stark zu schäumen, wogegen die Zugabe weiterer 25 ml Trimethyl-chlor-silan half. Danach mußte das Erhitzen noch 20 Stunden lang fortgesetzt werden, bis kein Chlorwasserstoff mehr gebildet wurde.

Nach Entfernen überschüssigen Trimethyl-chlor-silans wurden 25,3 g (81,6 % d.Th.) Phthalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester durch Destillation im Hochvakuum gewonnen (Kp. 124-126°). Die Verbindung erstarrte in der Vorlage zu farblosen Kristallen, von denen ein Teil anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß in ein Wägegias verbracht und analysiert wurde.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	at	MG
17,56 g Benzol	0,1442 g	0,133°	314,9
	0,3110 g	0,283°	319,2
			(ber.: 310,4)

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und ca. 20 Tropfen rauchender Salpetersäure im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,1497 g	0,0572 g	17,85
0,2806 g	0,1062 g	17,68
		(ber.: 18,08)

c. Phthalsäurebestimmung durch acidimetrische Titration nach Hydrolyse mit Wasser:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,3436 g	27,70 ml (F = 1,024)	53,73
		(ber.: 53,51).

Versuch 5: Darstellung von Oxamidsäure-trimethylsilyl-ester aus Trimethyl-chlor-silan und Oxamidsäure.

Die Darstellung der Oxamidsäure erfolgte, wie von L. OELKERS ¹⁰⁰⁾ angegeben, über deren Äthylester ¹⁰¹⁾ von Oxalsäure-diäthylester ausgehend. 0,1 Mol (8,9 g) davon wurden in eingangs (s. Versuch 1, S. 89) beschriebener Weise 2 Tage lang mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan erwärmt, ohne daß dabei nennenswerte Gasentwicklung feststellbar war. Doch hatte die darauf abfiltrierte Festsubstanz 1,1 g (entsprechend einer Bildung von

100) L. OELKERS, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1566 (1889).

101) Zur Darstellung von Oxamäthan, dem Äthylester der Oxamidsäure, s. A. WEDDIGE, J. prakt. Chem. (2) 10, 193 (1874).

16,8 % Trimethylsilyl-derivat) an Gewicht zugenommen. Bei der Destillation des Filtrates blieben allerdings nur Spuren eines festen Stoffes zurück, so daß nicht erwartet werden konnte, das Reaktionsprodukt auf Grund von Löslichkeitsunterschieden zur freien Oxalsäure von letzterer abzutrennen (vgl. Versuch 37).

Versuch 6: Einwirkung von Trimethyl-chlor-silan auf saures Kaliumoxalat.

0,1 Mol (12,8 g) Kaliumhydrogenoxalat (p.a., Riedel de Haën) wurde in gleicher Weise wie bei den vorhergegangenen Versuchen (s. S. 89 f.) mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan gekocht. HCl-Entwicklung ließ sich dabei nicht feststellen. Nach 4-tägiger Versuchsdauer hatte das Gewicht des filtrierte und getrockneten Bodenkörpers um 0,2 g zugenommen. Auch zeigte er schwache Reaktion auf Cl^- . Bei der Destillation des Filtrats blieb ein geringer Rückstand zurück, der vermutlich aus Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester bestand, worauf wegen der minimalen Menge jedoch nicht geprüft wurde.

Versuch 7: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-chlor-silan und saurem Diäthylammonium-oxalat.

Saures Diäthylammonium-oxalat (Fp. 208°) fiel beim Zusammengeben eisgekühlter ätherischer Lösungen von wasserfreier Oxalsäure und Diäthylamin in etwa 90 %iger Ausbeute als feinkristalliner Niederschlag aus. Durch acidimetrische Titration des aus Eisessig umkristallisierten Produkts erwies sich seine Reinheit:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure ⁺
0,2734 g	16,35 ml (F = 1,024)	27,58
0,1516 g	9,09 ml (F = 1,024)	27,65
		(ber.: 27,59).

In einem Kolben mit Rückflußkühler wurden 0,1 Mol (16,3 g) saures Diäthylammonium-oxalat mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan im Ölbad so lange auf $150-170^\circ$ erhitzt,

⁺) Die Angabe ist auf den Anteil an freier Oxalsäure bezogen ($1/2 (\text{COOH})_2/\text{Mol}$).

bis kein Chlorwasserstoff mehr durch das aufgesetzte Trockenrohr entwich, was etwa 9 Stunden in Anspruch nahm. Das Salz war bereits beim Zusammenfügen der Ausgangsstoffe weich geworden und beim Erwärmen geschmolzen; gegen Ende der Umsetzung verwandelte sich der nunmehr flüssige Bodenkörper dann jedoch in einen feinkörnigen Niederschlag, der sich nach Abkühlen gut filtrieren ließ, wonach er mit frischem Trimethyl-chlor-silan mehrmals nachgewaschen wurde.

Aus der eingeengten Lösung schieden sich 20,9 g (89,2 % d.Th.) Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester ab, charakterisiert durch acidimetrische Titration nach Hydrolyse mit Wasser in der bei Beschreibung von Versuch 1 (s. S. 89) geschilderten Weise:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,1722 g	14,51 ml (F = 1,024)	38,86
		(ber.: 38,42).

Demnach sollte das Salz (10,2 g in trockenem Zustand) aus Diäthylamin-chlorhydrat bestehen. Seine leicht saure Reaktion in wäßriger Lösung wies auf unvollständigen Umsatz hin, was schon aus der nur etwa 90 %igen Ausbeute des Esters zu entnehmen war. Aus einer Bestimmung des Chlorgehaltes des Feststoffes ist zu ersehen, daß in der Tat etwa 92 % davon als Diäthylammonium-chlorid vorlagen:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	Gew.-% Ät ₂ NH·HCl
0,3231 g	27,49 ml (F = 0,985)	91,7

Durch Umkristallisieren aus Methanol/Äther konnte das Ammoniumsalz gereinigt werden:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Cl ⁻
0,2392 g	21,85 ml (F = 0,985)	31,90
		(ber.: 32,35).

Versuch 8: Wiederholung von Versuch 7 unter milderer Bedingungen.

Behandelte man dagegen 0,1 Mol (16,3 g) Diäthylammonium-hydrogenoxalat mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan nur 1 Stunde lang bei dessen Siedetemperatur (Sdp. 57°), so war nur geringe HCl-Entwicklung zu beobachten. Der Bodenkörper war wieder flüssig geworden, erstarrte aber erst beim Abkühlen kompakt, so

daß die überstehende Lösung dekantiert werden konnte, worauf noch zweimal mit frischem Trimethyl-chlor-silan nachgespült und schließlich überschüssiges Organo-halogen-silan entfernt wurde. Die Lösung enthielt 11,4 g Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester, also nur gut die Hälfte der beim vorangegangenen Versuch erhaltenen Menge.

Oxalsäurebestimmung durch acidimetrische Titration:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,2432 g	20,48 ml (F = 1,00)	38,05
		(ber.: 38,42).

Den Beweis dafür, daß nicht etwa hierbei nur gerade die Hälfte des eingesetzten Salzes erst reagiert hatte, lieferte eine Untersuchung des festen Reaktionsproduktes, das getrocknet 15,8 g wog. Eine mit der gleichen Probe ausgeführte acidimetrische und argentometrische Titration weist auf alleinige Reaktion der Salzkomponeute der Ausgangsverbindung hin, während die saure Komponente als freie Oxalsäure infolge zu niedriger Temperatur bei verkürzter Reaktionsdauer nicht mehr auf Trimethyl-chlor-silan einzuwirken vermochte. Die geringfügige Gasentwicklung während der Umsetzung sprach ebenfalls für diesen Sachverhalt.

Bestimmung des Molverhältnisses $(\text{COOH})_2$: $\text{HNät}_2 \cdot \text{HCl}$ im ungelösten Reaktionsprodukt:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	Verbrauch n/10 AgNO_3
0,2770 g	17,06 ml (F = 1,024)	17,90 ml (F = 0,985)
	Gehalt an $(\text{COOH})_2$	Gehalt an $\text{HNät}_2 \cdot \text{HCl}$
	28,40 % =	69,76 % =
	<u>0,32 mMol/100 mg</u>	<u>0,64 mMol/100 mg</u>

Versuch 9: Umsetzung von Dimethyl-dichlor-silan mit saurem Diäthylammonium-oxalat.

Zu 0,05 Mol (8,1 g) saurem Diäthylammonium-oxalat, in 50 ml Petroläther (Kp. 80-110°) suspendiert, wurden 0,08 Mol (10 ml) Dimethyl-dichlor-silan einpipettiert. Die Reaktion begann bereits in der Kälte, erkennbar am Erweichen des Festkörpers, der beim anschließenden Erhitzen auf 150° vollends schmolz. Daraufhin setzte auch HCl-Entwicklung ein. Nach Verlauf von etwa 7 Stunden

wurde die untere Flüssigkeitsschicht wieder fest, nach weiteren 8 Stunden ließ man abkühlen und entfernte nach Filtration des festen Anteils (8,3 g) Lösungsmittel und nicht umgesetztes Dimethyldichlor-silan. Bei nachfolgender Vakuumdestillation ging ein Cl-haltiges Destillat um 40°/12 mm über. Die bei Temperatursteigerung einsetzende heftige Gasentwicklung verhinderte eine weitere Trennung.

a. Oxalsäure- und Chloridbestimmung im Destillat durch acidimetrische und argentometrische Titration der gleichen Probe:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	Verbrauch n/10 AgNO ₃
0,1695 g	14,63 ml (F = 1,00)	13,63 ml (F = 1,00)
	% (COOH) ₂	% Cl ⁻
	2,60	29,18

Der geringe Mehrverbrauch von Natronlauge gegenüber Silbernitrat-Lösung zeigt an, daß die bei der Destillation erhaltene Substanz kaum mehr Oxalsäurerest enthielt, sondern offenbar bereits im Zuge der Darstellung Pyrolyse erlitten hatte (vgl. dazu 1.2., Versuche 14 - 16). Nach dem Wert der Chloridbestimmung zu urteilen, handelte es sich bei den Pyrolyseprodukten um niedere Chlor-methyl-siloxane $\text{Me}_2\text{ClSi}[-\text{O}-\text{SiMe}_2-]_n\text{Cl}$, entstanden aus primär gebildeten entsprechenden Oxalsäure-chlor-methyl-silylestern $\text{Me}_2\text{ClSi}[-\text{OOC}\cdot\text{COOSiMe}_2-]_n\text{Cl}$. Der Destillationsrückstand sollte demnach die letzteren und evtl. höhere Glieder dieser Reihe enthalten, deren thermische Zersetzung möglicherweise erst bei höherer Temperatur einsetzte.

b. Oxalsäure- und Chloridbestimmung in der Festsubstanz durch oxydimetrische und argentometrische Titration der gleichen Probe:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 KMnO ₄	Verbrauch n/10 AgNO ₃
0,2774 g	12,79 ml (F = 1,065)	14,00 ml (F = 0,985)
		Gew.-% HNät ₂ ·HCl
		83,0

Aus dem Wert der Chloridbestimmung ergibt sich zunächst das Ausmaß des Umsatzes zu 83 % und damit der Anteil Diäthylaminchlorhydrat in der Festsubstanz zu 4,52 g sowie von unverbrauchtem sauren oxalsauren Diäthylamin zu 1,38 g. Der verbleibende Rest

von 2,4 g (32,9 % d.Th.) muß somit als unlöslicher, wahrscheinlich polymerer Oxalsäure-dimethylsilyl-ester $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{OOC}\cdot\text{COO}-]_n$ angesehen werden. Die aus dieser Berechnung resultierende Zusammensetzung des Festkörpers erfordert bei einer Substanzmenge von 0,2774 g einen Verbrauch von 12,95 ml KMnO_4 -Lösung ($F = 1,065$).

Versuch 10: Darstellung von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-chlor-silan und saurem Diäthylammonium-malonat.

0,19 Mol (33,6 g) saures Diäthylammonium-malonat, das rohe Nebenprodukt der Reaktion von Malonsäure mit Trimethyl-diäthylamino-silan (s. 2.2., Versuch 40), wurden mit 75 ml (ca. 0,6 Mol) Trimethyl-chlor-silan in der Durchführung des Versuchs 7 (s. S. 93) analoger Weise 15 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung beendet war. Die Lösung wurde filtriert, der Rückstand mehrmals mit Trimethyl-chlor-silan gespült und überschüssiges Organo-halogen-silan abgetrennt. Aus dem verbleibenden Rest ließen sich 41,8 g (88,7 % d.Th.) Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester mit der zur Vermeidung von Pyrolyse nötigen Vorsicht durch Destillation im Hochvakuum bei $50-55^\circ$ gewinnen. Das trockene Diäthylammonium-chlorid wog 19,5 g (93,8 % d.Th.).

Versuch 11: Darstellung von Oxalsäure-trimethylsilyl-äthyl-ester aus Trimethyl-chlor-silan und äthyloxalsaurem Diäthylamin.

18,6 g (ca. 0,1 Mol) bei der Einwirkung von Trimethyl-diäthylamino-silan auf Äthyloxalsäure (s. 2.2., Versuch 39) angefallenes äthyloxalsaures Diäthylamin wurden mit 25 ml (ca. 0,2 Mol) Trimethyl-chlor-silan in einem mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Kolben 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf filtrierte man vom Diäthylammonium-chlorid, destillierte überschüssiges Trimethyl-chlor-silan und danach das Reaktionsprodukt an der Wasserstrahlpumpe bei $82-83^\circ/13$ mm. Die Ausbeute betrug 15,8 g (85,6 % d.Th.) reinen Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-esters. Der Festpunkt der Verbindung wurde zu -21° bestimmt.

Säurebestimmung: Acidimetrisch konnte der Ester auf zweierlei Weise analysiert werden. Durch direkte Titration erfaßte man die bei der Hydrolyse der Trimethylsilyl-gruppe freigewordene Äthyl-oxalsäure (a), während vorgelegte überschüssige Natronlauge bis zum Oxalat verseifte (b). Die Angaben beziehen sich auf die nach Hydrolyse mit Wasser wirksam werdende freie Oxalsäure ($1/2 (\text{COOH})_2/\text{Mol}$ Äthyl-oxalsäure-trimethylsilyl-ester).

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
a) 0,3008 g	15,23 ml (F = 1,024)	23,35
b) 0,1427 g	14,82 ml (F = 1,024)	23,38
		(ber.: 23,67).

Bezüglich weiterer analytischer Daten vgl. Versuch 39.

Versuch 12: Darstellung von Salicylsäure-trimethylsilyl-ester aus Trimethyl-chlor-silan und Salicylsäure.

0,1 Mol (13,8 g) aus Wasser umkristallisierter Salicylsäure wurden in bereits beschriebener Weise (s. Versuche 1-5) mit 50 ml (ca. 0,4 Mol) Trimethyl-chlor-silan umgesetzt. Nach 2 Stunden war die Säure unter heftiger Gasentwicklung vollständig aufgelöst. Nach deren Beendigung im Verlauf weiterer 10 Stunden wurden überschüssiges Trimethyl-chlor-silan und danach das Reaktionsprodukt an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Nach anfänglichem starkem Schäumen ging der Salicylsäure-trimethylsilyl-ester bei 113 - 120°/13 mm über. Durch Redestillieren bei 110-112°/11 mm konnten 17,0 g (81,0 % d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden.

Die besondere Empfindlichkeit der Verbindung gegen Hydrolyse ⁺⁾ bestätigte das Vorliegen einer an der Carboxylgruppe der Salicylsäure erfolgten Bindung der Trimethylsilyl-gruppe, welche u.a. auf Grund der sterischen Verhältnisse (OH-Gruppe am Benzolkern in Ortho-Stellung zur Carboxylgruppe) erwartet worden war. Zur Analyse wurden mehrere Proben unmittelbar nach der Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß in Ampullen eingefüllt und abgeschmolzen.

⁺⁾ Von dem als Reaktionsprodukt gleichfalls möglichen Aryl-silyl-äther $\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ kann angenommen werden, daß er kaltem Wasser und Luftfeuchtigkeit gegenüber relativ stabil sein sollte.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,1556 g	0,210°	215,2
	0,3080 g	0,413°	216,6
(ber.: 210,3)			

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und ca. 20 Tropfen rauchender Salpetersäure im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,2553 g	0,0627 g	13,00
0,1525 g	0,0424 g	12,99
(ber.: 13,34)		

c. Salicylsäurebestimmung durch acidimetrische Titration nach Hydrolyse mit Wasser:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,1779 g	8,21 ml (F = 1,024)	65,30
0,1672 g	7,71 ml (F = 1,024)	65,24
(ber.: 65,29).		

Versuch 13: Darstellung von Trimethylsilyl-acetamid aus Trimethylchlor-silan und Acetamid.

0,1 Mol (5,9 g) aus Benzol umkristallisiertes Acetamid, in einem Gemisch von 15 ml (0,11 Mol) Trimethylchlor-silan und 50 ml trockenem Äther suspendiert, wurden in einem Kolben mit durch Trockenrohr abgeschlossenem Rückflußkühler und Tropftrichter unter Rühren mit einem Magnetrührer tropfenweise mit 10 g (0,1 Mol) über Natrium getrocknetem Triäthylamin versetzt, wobei sich in exothermer Reaktion ein voluminöser Niederschlag bildete. Anschließend wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, nach Erkalten das Salz abfiltriert und mit Äther mehrmals nachgespült. In trockenem Zustand waren es 12,4 g (90,2 % der für Triäthylammonium-chlorid berechneten Menge).

Äther und überschüssige Ausgangssubstanzen wurden darauf durch Destillation bei normalem Druck weitgehend entfernt und der Rückstand an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Bei 115 bis 122°/ca. 100 mm gingen 9,6 g (73,3 % d.Th.) einer teilweise im Kühlrohr kristallisierenden Substanz über, im Kolben blieb einiges

nicht umgesetztes Acetamid zurück. Das Destillat wurde noch einmal fraktioniert, wobei der Hauptanteil einen Siedepunkt von 91 bis 92°/29 mm aufwies.

Bei einem äquimolaren Ansatz, welcher mit durch Destillation über Calciumhydrid getrocknetem Pyridin an Stelle von Triäthylamin unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, reagierte Acetamid nicht mit Trimethyl-chlor-silan.

Das Trimethylsilyl-derivat des Acetamids erwies sich als in Äther und Benzol sehr leicht löslich, aus Petroläther ließ es sich durch Abkühlen auf -80° umkristallisieren. Es war bei Wasserbadtemperatur im Hochvakuum sublimierbar und hydrolysierte an feuchter Luft mit der Hydrolyse von Silylestern vergleichbarer Geschwindigkeit, wobei sich Hexamethyl-disiloxan und Acetamid bildeten. Die Substanz schmolz nach Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation im Hochvakuum bei 40-42°.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST:

Einwaage Campher	Einwaage Substanz	Δt	MG
0,1163 g	0,0134 g	34,7°	132,8
0,0850 g	0,0076 g	27,5°	130,1
			(ber.: 131,2).

Die Bestimmung zeigte, daß die hier dargestellte Verbindung eine Trimethylsilyl-gruppe enthielt, welche sowohl über Stickstoff als auch über Sauerstoff mit dem Acetamid-Rest verbunden sein konnte. Da Amidosilane bisher nicht bekannt waren, muß die Entscheidung darüber weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

1.2. Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylestern.

Versuch 14: Thermische Zersetzung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester.

Die Zersetzung von ca. 0,5 g aus Oxalsäure und Trimethyl-chlor-silan (s. Versuch 1, S. 89) dargestelltem Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester erfolgte wegen der großen Sublimations-tendenz der Verbindung im evakuierten Einschlußrohr durch Erhitzen

auf über 140° . Die günstigste Zersetzungstemperatur war in Vorversuchen ermittelt worden, bei denen sich auch die Zusammensetzung des dabei entwickelten Gases, gleicher Volumina CO und CO_2 , ergab. Die dazu verwendete Versuchsanordnung ist der später zu beschreibenden, zur Pyrolyse von Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester benutzten Apparatur (s.u., Versuch 15) vergleichbar.

Die Durchführung der Pyrolyse im Einschlußrohr diente der Erfassung bereits bei Ausführung der Vorversuche beobachteter flüssiger Produkte. Nach 2-stündiger Versuchsdauer befand sich in dem Rohr eine Flüssigkeit, die durch ihren Siedepunkt von $97-98^{\circ}$ als Hexamethyl-disiloxan erkannt wurde (Kp. $100,5^{\circ}$).

Versuch 15: Thermische Zersetzung von Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester.

In einem Kolben, der bis zum Schliff in ein Ölbad eintauchte, befanden sich $0,08 \text{ Mol}$ (15 g) Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester, aus der Umsetzung von Äthyloxalsaurem Diäthylamin mit Trimethyl-chlor-silan stammend (s. Versuch 11, S. 97), nebst einigen Siedesteinen zur Erleichterung der Gasentwicklung. Um flüssige Pyrolyseprodukte rasch aus der Reaktionszone zu befördern, war dem Kolben eine Destillationsapparatur mit Thermometer und absteigendem Wasserkühler aufgesetzt. Ferner erschien es zweckmäßig, schon während der Zersetzung deren Verlauf kontrollieren zu können. Dazu wurde hinter die Vorlage ein Blasenähler gesetzt, der die gesamte entwickelte Gasmenge anzeigen sollte. Daran schloß eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle an, um gebildete, bis zu der Temperatur der flüssigen Luft kondensierbare Gase (CO_2) zurückzuhalten. Zur Ermittlung nicht kondensierender Anteile im entwickelten Gasgemisch (CO) war dieser Versuchsanordnung ein weiterer Blasenähler nachgeschaltet.

Nachdem beim Anheizen des Ölbad es die Gasentwicklung um 165° begonnen hatte, ging die Pyrolyse des Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-esters bei einer Badtemperatur von $195-200^{\circ}$ zügig vonstatten. Das zu beobachtende mittlere Blasenverhältnis beider Zähler von etwa $4 : 1$ (gesamte Gasmenge : CO -Anteil) war in weitem Temperaturbereich ziemlich konstant, insbesondere war eine Verminderung des CO -Anteils nicht zu erreichen, ohne die Reak-

Die Struktur der Substanz, deren Zusammensetzung der obigen Formel entsprechend durch Bestimmung des Molekulargewichtes und des Siliciumgehalts sichergestellt werden konnte, als Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester wurde wegen der aufgetretenen Schwierigkeiten durch Ultrarot-Aufnahmen nachgewiesen (Spektrum der neuen Verbindung und Vergleichsspektren s. S. 83 und 84). Die mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht mit Wasser mischbare Verbindung besitzt einen charakteristischen, esterartigen Geruch.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,0767 g	0,157°	142,6
	0,0979 g	0,203°	140,8
(ber.: 146,2)			

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0630 g	0,0259 g	19,21
(ber.: 19,19).		

Die Ausbeute an den beiden Reaktionsprodukten Trimethyl-äthoxy-silan und Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester betrug nach dreimaliger Rektifizierung nur noch wenige Tropfen. Außerdem war ein Zwischenlauf mit kontinuierlichem Temperaturanstieg zwischen 83 und 115° erhalten worden, welcher nicht weiter zerlegt werden konnte. Eine Molekulargewichtsbestimmung seiner ersten Anteile (83-85°) zeigte, daß es sich dabei offenbar jedoch nur um Gemische beider Komponenten handelte:

Molekulargewichtsbestimmung des Anteils 83-85° nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,1002 g	0,230°	126,5
	0,0979 g	0,224°	126,9

Zum Zweck der Ausbeutebestimmung wurden daher noch einmal in der oben beschriebenen Apparatur mit einem ca. 15 ml fassenden Zersetzungskolben, welcher durch einen darüber angeordneten Tropftrichter im Verlauf von etwa 5 Stunden mit einer größeren Menge Athyloxalsäure-trimethylsilyl-ester als vorher so beschickt

werden konnte, daß er ständig nahezu voll blieb, 0,3 Mol (57,0 g) des Esters der Pyrolyse unterworfen. Anschließende Destillation ergab 22,0 g (50,2 % d.Th.) einer zwischen 115 und 125° siedenden Fraktion von Trimethylsilyl-carbonsäure-äthylester.

Versuch 16: Decarboxylierung von N-Diäthyl-oxamidsäure-trimethylsilyl-ester.

Die zur Pyrolyse von N-Diäthyl-oxamidsäure-trimethylsilyl-ester, wie er bei der Einwirkung von N-Diäthyl-oxamidsäure auf Trimethyl-diäthylamino-silan (s. 2.2., Versuch 38) erhalten worden war, verwendete Apparatur unterschied sich von der des vorigen Versuchs dadurch, daß statt der Destillierbrücke ein Rückflußkühler eingebaut war.

0,067 Mol (14,5 g) des oben bezeichneten Silylesters wurden in einem Ölbad so lange auf 220-230° gehalten, bis die an der Kontrollvorrichtung (Blasenzähler) ersichtliche CO₂-Entwicklung beendet war. CO-Bildung konnte im Verlauf dieser Umsetzung nicht festgestellt werden. Bei anschließender Hochvakuum-Destillation wurden im Temperaturbereich von 130-140° 8,1 g (70,1 % d. Th.) einer schlecht destillierbaren, hochviskosen Substanz, die beim Abkühlen in flüssiger Luft glasig erstarrte, gewonnen.

Durch qualitative Analysen ließen sich in der Verbindung Silicium und Amin, als Hydrolyseprodukt jedoch wiederum nur Ameisensäure mit Sicherheit nachweisen. Da aber außer dieser Substanz nur CO₂ gebildet worden war, lag offenbar das Diäthylamid der Trimethylsilyl-carbonsäure vor.

Versuch 17: Thermische Zersetzung von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester.

Die Zersetzung des aus Malonsäure und Trimethyl-chlor-silan bei Versuch 3 (s. S. 90) gebildeten Bis(trimethylsilyl)-esters dieser Säure wurde in der bereits geschilderten Anordnung (s. Versuch 15, S. 101), bestehend aus einem Kolben mit Destillieraufsatz und Vorlage, die über Blasenzähler mit einer in flüssige Luft eintauchenden Falle verbunden und durch einen zweiten Blasenzähler abgeschlossen war, vorgenommen.

Im Kolben befanden sich 0,05 Mol (12,4 g) Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester, die über ein Ölbad allmählich erhitzt wurden. Um 140° setzte Entwicklung eines bei der Temperatur flüssiger Luft kondensierbaren Gases ein. Bei einer Ölbadtemperatur von 150° destillierten einige ml einer farblosen Flüssigkeit von scharfem, essigsäureähnlichem Geruch in die Vorlage, wobei das Thermometer am Ansatz des Kühlers 80-90° anzeigte.

Ein großer Teil der Substanz war am Ende der Gasentwicklung im Kolben zurückgeblieben. An der Wasserstrahlpumpe wurde die Umsetzung mit einer Badtemperatur von 80-100° vervollständigt und anschließend destilliert. Von der an den kühleren Stellen der Apparatur erstarrenden Verbindung (Smp. ~80°) wurden durch Redestillation bei 110-116°/12 mm 3,5 g in Form länglicher, farbloser Kristalle, die typische Eigenschaften der Silylester zeigten (Veränderung der Kristalloberfläche unter Einfluß von Feuchtigkeit, saure Reaktion der Lösung beim Einbringen in Wasser, qualitativer Nachweis von Silicium), rein erhalten.

Aus den im Folgenden angegebenen Analysenwerten ging zunächst nur hervor, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um den Bis(trimethylsilyl)-ester einer Dicarbonsäure mit 4 C-Atomen im Molekül handelte.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,1487 g	0,171°	252,5
	0,2021 g	0,228°	257,4
	(ber. f. $(\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH=})_2$: 260,5)		

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0416 g	0,0193 g	21,68
0,0963 g	0,0451 g	21,88
(ber. f. $(\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH=})_2$: 21,55)		

c. Säurebestimmung durch acidimetrische Titration:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,1580 g	11,67 ml (F = 1,024)	43,91
(ber. f. $(\text{Me}_3\text{SiOOC}\cdot\text{CH=})_2$: 44,58).		

Hydrolyse des Esters mit wäßrigem Methylalkohol lieferte die freie Säure, welche durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Fumarsäure erkannt wurde, sowie Hexamethyl-disiloxan.

Aus diesem Befund war nichts über das weitere leichtflüchtige Reaktionsprodukt zu entnehmen, dessen nach Fraktionierung unter Atmosphärendruck bei 92-94° aufgefangener Hauptanteil 3,1 g ausmachte. Qualitativ war auch darin Silicium nachweisbar, in Wasser rief die Substanz saure Reaktion hervor und bildete Hexamethyl-disiloxan. Versuche zur Identifizierung der Säure blieben jedoch erfolglos. Das ermittelte Molekulargewicht ließ allerdings darauf schließen, daß es sich bei dieser Fraktion hauptsächlich um Hexamethyl-disiloxan (Kp. 100,5°; MG 162,3) handelte, das durch vorerst nicht definierbare Substanzen verunreinigt war.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,0731 g	0,143°	148,5
	0,0848 g	0,168°	146,6

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0221 g	0,0132 g	27,91
0,0406 g	0,0249 g	28,65

In einem weiteren Versuch zur Pyrolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester unter veränderten Bedingungen sollte geprüft werden, ob die Zusammensetzung des niedrigsiedenden Produktes dadurch beeinflußt würde.

Versuch 18: Wiederholung von Versuch 17 bei veränderten Reaktionsbedingungen.

0,05 Mol (12,4 g) Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester - durch Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit saurem Diäthylammonium-malonat, also auf anderem Weg als der zu Versuch 17 benutzte Silylester, dargestellt (s. Versuch 10, S. 97) - wurden bei einer Badtemperatur von 190° zersetzt, wofür die Destillierbrücke der im vorhergegangenen Versuch benutzten Apparatur durch einen Rückflußkühler ersetzt war. CO fehlte wiederum in dem entwickelten

Gas, doch bildete sich diesmal ein brauner Niederschlag im Zersetzungskolben. Da dieser Silicium enthielt, bestand er vermutlich aus Polymerprodukten des Fumarsäure-bis(trimethylsilyl)-esters. Denn durch darauffolgende Destillation und Rektifikation des Kolbeninhalts ließen sich 3,6 g einer nach Siedepunkt ($93-95^{\circ}$) und Molekulargewicht (s.u.) mit dem flüssigen Anteil der Produkte des letzten Versuchs identische Substanz isolieren. Eine quantitative Bestimmung sämtlicher Bestandteile mit Ausnahme des Sauerstoffs (Si-Bestimmung s.o., Versuch 17) erlaubte lediglich die Kalkulation der Bruttozusammensetzung.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,0820 g	$0,159^{\circ}$	149,4
	0,1482 g	$0,289^{\circ}$	148,9
	(Durchschnittswert aus Versuch 17: 147,6)		

b. C-, H-Bestimmung:

Einwaage Substanz	Auswaage CO_2	% C	Auswaage H_2O	% H
1,822 mg	2,830 mg	42,40	1,610 mg	9,89

Die Summenformel errechnet sich aus diesen Ergebnissen zu $\text{C}_{21}\text{H}_{58}\text{O}_7\text{Si}_6$ (MG 591,0), in welcher auf Grund des gefundenen Molekulargewichtes mindestens 4 Bestandteile enthalten sein müssen. Weitere Anhaltspunkte über die Zusammensetzung sollten aus dem Ultrarot-Spektrum gewonnen werden (s. S. 84).

1.3. Substitution von Halogen in Halogensilanen durch Aminogruppen.

Versuch 19: Darstellung von Triphenyl-diäthylamino-silan aus Phenyl-trichlor-silan.

1. Darstellung von Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan $\text{PhSiCl}_2(\text{NEt}_2)$.

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und Tropftrichter befanden sich 1 Mol (211,5 g) Phenyl-trichlor-silan mit 400 ml absolutem Äther vermisch. Eis-Kochsalz-Mischung diente zur Kühlung während der Reak-

tion. Unter Rühren wurden nun 2 Mol (146 g) über Natrium getrocknetes Diäthylamin zugetropft. Der ausgefallene Niederschlag von Diäthylamin-chlorhydrat wurde schließlich, nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt war, rasch durch eine große offene Nutsche abfiltriert und dreimal mit je 30-40 ml frischem Äther nachgewaschen. Bei der nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgten Destillation an der Wasserstrahlpumpe gingen ca. 30 ml unverbrauchtes Phenyl-trichlor-silan bis 120° und 185 g (74,6 % d.Th.) Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan bei 124-132°/13 mm über. Die Reinigung der Verbindung erfolgte durch Hochvakuum-Destillation bei 82-86°.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,2062 g	0,242°	247,4
	0,1727 g	0,206°	243,5
			(ber.: 248,3).

Der im Destillierkolben zurückgebliebene, verhältnismäßig geringe Rückstand sollte dem nicht umgesetzten Phenyl-trichlor-silan entsprechend vorwiegend Phenyl-bis(diäthylamino)-chlor-silan gewesen sein. Phenyl-tris(diäthylamino)-silan dürfte sich aus sterischen Gründen als Nebenprodukt einer Umsetzung von Phenyl-trichlor-silan mit Diäthylamin nicht mehr bilden können.

2. Umsetzung von Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan mit Phenyl-magnesium-bromid.

In einem 1 l - Kolben, versehen mit einem Aufsatz, der Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr trug, wurden einer aus 1 Mol (157 g) frisch destilliertem Brombenzol in 400 ml Äther und 1 Mol (24,3 g) Magnesiumspänen bereiteter und 20 Minuten gekochter Grignard-Lösung in der Wärme 0,5 Mol (124 g) Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan zugefügt. Bei der darauffolgenden Entfernung des Äthers ersetzte eine Destillierapparatur den Aufsatz. Nachdem die zurückgebliebene feste Masse durch ein Ölbad 3 Stunden lang auf 160-180° und 2 weitere Stunden auf 180-200° erhitzt worden war, kam der Aufsatz nach dem Erkalten des Inhalts, dieses Mal mit Rückflußkühler und Rührer ausgerüstet, wieder auf den Kolben, wonach mit 400 ml Benzol versetzt und noch 1 Stunde lang unter Rühren gekocht wurde.

Nach Entfernen des Benzols aus der filtrierten Lösung gingen bei anschließender Fraktionierung an der Ölpumpe bei 110 - 120° etwa 80 ml (ca. 0,3 Mol) Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan und bei 145-150° 28,5 g (17,2 % d.Th.) Triphenyl-diäthylamino-silan über, welches aus Äther umkristallisiert bei 86° schmolz.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,47 g Benzol	0,1509 g	0,131°	336,2
	0,1836 g	0,166°	322,8
(ber.: 331,5)			

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit 60 %iger Perchlorsäure im Platintiegel:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO ₂	% Si
0,5347 g	0,0968 g	8,46
1,0732 g	0,1988 g	8,65
(ber.: 8,47).		

Das rohe Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan wurde an der Ölpumpe rektifiziert und von der Fraktion 115° Molekulargewicht und Chlorgehalt bestimmt.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,1525 g	0,157°	282,1
(ber.: 289,9)			

b. Chloridbestimmung nach Hydrolyse mit Wasser:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Säure
0,1702 g	5,90 ml (F = 1,00)	12,29
0,2829 g	9,85 ml (F = 1,00)	12,35
(ber.: 12,23).		

Versuch 20: Darstellung von Triphenyl-diäthylamino-silan aus Diphenyl-dichlor-silan.

1. Darstellung von Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan aus Diphenyl-dichlor-silan und Diäthylamin.

Mit der gleichen Anordnung und in analoger Weise wie bei

Durchführung von Versuch 19 wurden in einem 1/2 l-Dreihalskolben ca. 0,2 Mol (51,4 g) Diphenyl-dichlor-silan in 200 ml Äther mit 0,4 Mol (41 ml) Diäthylamin in 100 ml Äther umgesetzt und dabei 40,0 g (69,0 % d. Th.) Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan durch Destillation an der Ölpumpe bei 114-116° abgetrennt. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zur Umsetzung mit Grignard-Reagenz verwendet.

2. Umsetzung von Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan mit Phenyl-magnesium-bromid.

In eine aus je 0,15 Mol Brombenzol (23,7 g) und Magnesium (3,7 g) in 200 ml Äther wie bei Versuch 19 bereitete Grignard-Lösung wurden 0,13 Mol (38,4 g) Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan, mit dem gleichen Volumen Äther gemischt, eingetropft. Die nach Entfernen des Äthers zurückgebliebene Masse wurde 4 Stunden lang auf 160° erhitzt, nach dem Erkalten mit 100 ml Benzol versetzt und wie im letzten Versuch beschrieben weiter verarbeitet. Hochvakuum-Destillation ergab bei 140° 20,5 g (46,8 % d.Th.) Triphenyl-diäthylamino-silan, das nach Umkristallisieren aus Äther einen Schmelzpunkt von 85-86° aufwies.

Zur Charakterisierung der Substanz als Triphenylsilyl-derivat wurde ein wenig davon durch verdünnte Salzsäure hydrolysiert, das Silanol aus Benzol umkristallisiert und dessen Schmelzpunkt (154°) sowie das Molekulargewicht bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmung von Triphenyl-silanol nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	t	MG
17,47 g Benzol	0,1281 g	0,138°	270,9 (ber.: 276,4).

Versuch 21: Darstellung von Trimethyl-diäthylamino-silan aus Trimethyl-chlor-silan und Diäthylamin.

1. Umsetzung von Trimethyl-chlor-silan mit Diäthylamin.

1 Mol (108,5 g = 127,5 ml) Trimethyl-chlor-silan wurden mit 2,2 Mol (160 g) Diäthylamin in der von R.O. SAUER und R.H. HASEK⁶⁵⁾ angegebenen Weise in 250 ml (statt 3 l) Äther umgesetzt und daraus 94 g (64,7 % d.Th.) Trimethyl-diäthylamino-silan durch

Fraktionierung des Reaktionsprodukts bei $121-122^{\circ}/712 \text{ mm}$ unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne erhalten. Die Autoren hatten eine Ausbeute von nur 28 % d. Th. erzielen können.

2. Wiederholung der Reaktion mit einem Gemisch von Diäthyl- und Triäthylamin.

In einem 1 l-Dreihalskolben mit durch Trockenrohr abgeschlossenem Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter befanden sich 1,5 Mol (110 g) Diäthylamin, 1,1 Mol (115 g) über Natrium getrocknetes Triäthylamin und 125 ml Äther. Unter Eiskühlung und Rühren ließ man 1 Mol (108,5 g) Trimethyl-chlor-silan einfließen, rührte 2 Stunden lang weiter, wobei sich das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen konnte, und filtrierte das abgeschiedene Salz rasch durch eine große Nutsche ab. Nachdem von Äther und überschüssigen Aminen befreit worden war, wurde das Produkt über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die Ausbeute betrug 100,1 g (67,4 % d.Th.) Trimethyl-diäthylamino-silan, die zwischen 120 und 124° bei normalem Druck übergegangen waren.

Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute ließ sich also durch Verwendung von Triäthylamin neben Diäthylamin nicht erreichen. Offenbar hält jeweils das Salz die verloren gehende Menge Trimethyl-diäthylamino-silan zurück. Andererseits geht auch ein kleiner Teil des Salzes in die ätherische Aminosilan-Lösung und erschwert dessen Reindarstellung. Es empfiehlt sich daher, das Reaktionsgemisch vor dem Filtrieren des Niederschlages einige Zeit auf tiefer Temperatur zu halten, um die Abscheidung des Salzes zu fördern. Das Salz fällt in einer grobkristallinen, besser filtrierbaren Form an, wenn man davor noch eine Weile unter Rückfluß gekocht hat.

Versuch 22: Darstellung von Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan aus Dimethyl-dichlor-silan und Diäthylamin.

Ein 500 ml-Dreihalskolben, wie beim letzten Versuch ausgerüstet, tauchte in ein Eisbad ein. Zu dem darin befindlichen, kräftig gerührten Gemisch von 2,2 Mol (160 g) Diäthylamin und 125 ml Äther tropften 0,5 Mol (64,5 g) Dimethyl-dichlor-silan in ebenfalls 125 ml Äther. Nach Entfernen des Kühlbades rührte man noch 2 Stunden lang weiter und filtrierte das Salz in üblicher

Weise. Das von Lösungsmittel und überschüssigem Ausgangsmaterial befreite Reaktionsprodukt destillierte bei $67-70^{\circ}/12$ mm an der Wasserstrahlpumpe und wurde anschließend durch eine Vigreux-Kolonne bei Atmosphärendruck fraktioniert, wobei 81,3 g (80,3 % d.Th.) Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan vom Siedepunkt $191-193^{\circ}$ gewonnen werden konnten.

Versuch 23: Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan aus Silicium-tetrachlorid und Dimethylamin.

Zunächst wurde versucht, mit einem Überschuß Dimethylamin unter Druck und bei erhöhter Temperatur alle 4 Chloratome des SiCl_4 in einem Zuge gegen Dimethylamin auszutauschen. Eine Lösung von 1 Mol (81,5 g) techn. Dimethylammonium-chlorid in 100 ml Wasser wurde zu diesem Zweck auf 100 g techn. Ätznatron getropft, das entweichende Amin durch ein mit Ätznatron gefülltes Rohr geleitet und in einem Einschlußrohr von etwa 120 ml Inhalt kondensiert. Darauf wurden 0,1 Mol (17 g) käufliches Silicium-tetrachlorid im Vakuum destilliert und das Rohr nach Abschmelzen innerhalb von 3 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. In einem Rohrofen wurde nun $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 120° und 1 weitere Stunde auf $150-200^{\circ}$ erhitzt und der Inhalt nach Abkühlen im Hochvakuum aus dem Rohr destilliert. Die Ausbeute betrug 19 g Rohprodukt, das sind 93,6 %, bezogen auf Tetrakis(dimethylamino)-silan. Es war jedoch daneben noch Tris(dimethylamino)-chlor-silan darin enthalten, das sich durch Destillation nicht abtrennen ließ. Daher wurden 10 ml nochmals mit 4,5 g Dimethylamin $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt filtriert und destilliert, Kp. $74-75^{\circ}/17$ mm. Die Probe auf Chlorid war nun negativ, das gesetzte Ziel, die Reaktion in einer Stufe durchzuführen, jedoch nicht erreicht.

Versuch 24: Umsetzung von Silicium-tetrachlorid mit Dimethylamin in Triäthylamin.

Bei einem weiteren Versuch wurde Triäthylamin als Lösungsmittel verwendet, um die Abspaltung des vierten Mols Chlorswasserstoff zu erleichtern. In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden zu 0,35 Mol (15,7 g) Dimethylamin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 0,087 Mol (14,8 g

= 10 ml) Silicium-tetrachlorid in 100 ml Triäthylamin getropft und danach 1 1/2 Stunden lang gekocht, filtriert und das Salz mit Äther nachgewaschen. Nach dem Abdestillieren von Äther und Amin blieb ein teilweise festes Produkt übrig, aus dem sich nur wenig Tris-(dimethylamino)-chlor-silan im Hochvakuum abdestillieren ließ. Tetrakis(dimethylamino)-silan wurde dabei also nicht erhalten.

Versuch 25: Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-silan aus Silicium-tetrabromid und Dimethylamin.

Dimethylamin aus 350 ml ca. 62 %iger Chlorhydrat-Lösung (etwa 2,7 Mol) wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Einleitungsrohr durch Kühlung mittels eines Eis-Kochsalz-Bades auf 200 ml Äther kondensiert. Das Einleitungsrohr wurde durch einen Tropftrichter ersetzt und unter Rühren und weiterem Kühlen 0,22 Mol (77,3 g = 27,5 ml) Silicium-tetrabromid ¹⁰²⁾ in 200 ml Äther zugetropft. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluß wurde filtriert, der Äther und nicht umgesetztes Amin abdestilliert und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert (Kp. 71 - 72°/14 mm). 27,0 g (60,8 % d.Th.) Tetrakis(dimethylamino)-silan wurden in der Vorlage gesammelt.

Bei einem weiteren Ansatz wurden 1,11 Mol (50 g) Dimethylamin mit 0,12 Mol (15 ml) Silicium-tetrabromid in der gleichen Weise in 200 ml Äther unter Rühren und Kühlung umgesetzt und danach das Salz 2 Tage lang mit Äther extrahiert. Dadurch konnte die Ausbeute auf 70,2 % d.Th. (17,0 g) gesteigert werden.

Schließlich sollte noch ermittelt werden, ob die Anwendung tertiärenamins zur Bindung des Bromwasserstoffs ein günstigeres Ergebnis ermöglicht. In der schon beschriebenen Anordnung wurden dazu 0,2 Mol (70,3 g = 25 ml) Silicium-tetrabromid mit 0,91 Mol (41 g) Dimethylamin und 0,95 Mol (96 g) Triäthylamin in Äther umgesetzt. Die Ausbeute betrug nach einmaliger Destillation 29,1 g (72,1 % d.Th.) Tetrakis(dimethylamino)-silan vom Siedepunkt 69 - 72°/13 mm.

Die Prüfung einer Probe des dargestellten Tetrakis(dimethylamino)-silans auf Brom war negativ, nachdem die Verbindung durch mehrmalige Destillation von nur schwer abtrennbaren Spuren

102) Nach L. GATTERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 186 (1889).

des mitentstandenen Diäthylammonium-bromids getrennt worden war. Die so vorbereitete Substanz wurde einer Silicium- und einer Stickstoffbestimmung unterzogen.

a. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit verd. Salzsäure im Aluminiumblock und 1-stündiges Erhitzen auf 1000° im Tiegelofen:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,8728 g	0,2508 g	13,43
		(ber.: 13,73)

b. Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 HCl	% N
0,1494 g	26,55 ml (F = 1,084)	26,99
		(ber.: 27,42).

Versuch 26: Darstellung von Dimethylamino-tribrom-silan aus Silicium-tetrabromid und Dimethylamin.

Der Austausch von Halogen im Silicium-tetrachlorid durch den Dimethylamino-Rest läßt sich schrittweise durchführen. Der folgende Versuch sollte zeigen, daß dies auch beim Silicium-tetrabromid möglich ist. In der bekannten Weise wurden dazu 0,4 Mol (18,2 g) Dimethylamin mit 0,2 Mol (25 ml) Silicium-tetrabromid in 250 ml Äther umgesetzt, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Die mittlere Fraktion des im Vakuum destillierten Reaktionsproduktes wurde noch zweimal bei Normaldruck rektifiziert. 22,0 g (35,3 % d.Th.) Dimethylamino-tribrom-silan waren bei $170-175^{\circ}$ isoliert worden.

Brombestimmung nach Hydrolyse mit Wasser:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO_3	% Br
0,1034 g	9,66 ml (F = 1,023)	76,38
0,1855 g	17,32 ml (F = 1,023)	76,33
		(ber.: 76,87).

Neben unverbrauchtem Silicium-tetrabromid wurde bei der Destillation noch eine höhere Fraktion erhalten, die offenbar ein Gemisch von Amino-brom-silanen darstellte (65,09 % Br wurden darin gefunden), jedoch mit Hilfe einer Vigreux-Kolonne nicht weiter zerlegt werden konnte.

2. Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen.

2.1. Reaktion von Aminosilanen mit starken Säuren.

Versuch 27: Darstellung von Diäthylamino-trichlor-silan aus Bis-(diäthylamino)-dichlor-silan und Chlorwasserstoff.

Zu 0,25 Mol (60 g) Bis(diäthylamino)-dichlor-silan und 100 ml Äther wurden in einem mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten 500 ml - Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rührer 0,5 Mol HCl in 175 ml Äther gelöst (105 mg HCl/ml) unter kräftigem Rühren tropfenweise zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde ohne Kühlung noch 1 Stunde lang weiter gerührt, durch eine Vakuumfritte abgesaugt und durch eine Vigreux-Kolonnen destilliert, nachdem der Äther abgezogen worden war. 23,0 g Diäthylamino-trichlor-silan (51,6 % d.Th.) konnten bei 50-52°/13 mm gewonnen werden.

In der gleichen Probe wurden durch acidimetrische und argentometrische Titration Neutralisationsäquivalent⁺⁾ und Chlorgehalt der Verbindung bestimmt.

a. Bestimmung des Neutralisationsäquivalents:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	Neutr.-äquiv.
0,1890 g	17,99 ml (F = 1,007)	104,3
		(ber.: 103,3)

b. Chlorbestimmung:

Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Cl
27,85 ml (F = 0,994)	51,93
	(ber.: 51,50).

Versuch 28: Darstellung von Tribrom-monochlor-silan aus Tribrom-dimethylamino-silan und Chlorwasserstoff.

0,033 Mol (10,5 g) Tribrom-dimethylamino-silan mit 15 ml Äther gemischt wurden in einem Kolben mit Tropftrichter und Trok-

⁺⁾ Vgl. Fußnote ⁺⁺⁾ S. 48.

kenrohr mit 30 ml 105 mg HCl/ml enthaltender ätherischer HCl-Lösung (0,086 Mol) unter Rühren mit einem Magnetrührer in der Kälte wie bei Versuch 27 beschrieben umgesetzt. Das von Salz und Lösungsmittel getrennte Produkt destillierte unter Atmosphärendruck bei 122-125°. Nach zweimaliger Rektifikation waren es 4,7 g SiBr₃Cl (51,7 % d.Th.).

Da der Siedepunkt dem in der Literatur angegebenen Wert (128°) entsprach ⁷³⁾, wurde lediglich das Verhältnis Br : Cl, wie es sich durch Titration eines kleinen Teils der Substanz mit Silbernitrat-Lösung ergab, unter Anwendung des Prinzips der Berechnung "indirekter" Analysen bestimmt. Die dazu nötigen Beziehungen ergeben sich, wenn man die Einwaage an Substanz (E) hypothetischen Anteilen SiCl₄ (x) und SiBr₄ (y) gleichsetzt und die bei der Titration ermittelte Menge Halogensilber auf AgCl bezieht (H):

$$H = x \frac{4 \text{ AgCl}}{\text{SiCl}_4} + y \frac{4 \text{ AgCl}}{\text{SiBr}_4} .$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man aus dieser Gleichung für den prozentualen molaren Anteil "SiBr₄" (M) die weitere Beziehung:

$$M = 322,47 \cdot \frac{E}{H} - 95,54,$$

mit deren Hilfe sich das Molverhältnis Br : Cl leicht errechnen läßt.

Bestimmung des Molverhältnisses Br : Cl:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	Br : Cl
0,2077 g	28,08 ml (F = 0,985)	2,94 : 1,06

Auch das bei der Umsetzung angefallene Salz H₂NMe₂·HCl wurde nach Umkristallisieren aus Methanol/Äther (Smp. 170°) einer quantitativen Analyse unterzogen.

a. Chloridbestimmung:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Cl ⁻
0,0910 g	10,87 ml (F = 1,023)	43,29
		(ber.: 43,48)

b. Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 HCl	% N
0,1804 g	20,14 ml (F = 1,085)	16,97
		(ber.: 17,18).

Versuch 29: Darstellung von Salpetersäure-trimethylsilyl-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Salpetersäure.

0,2 Mol (8,4 ml) wasserfreie Salpetersäure, durch zweimalige Destillation konzentrierter Salpetersäure mit dem doppelten Volumen konz. H_2SO_4 ¹⁰³⁾ hergestellt, wurden in einem Kolben mit Tropftrichter und Trockenrohr auf -40° gekühlt und 30 ml Äther zugesetzt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer und weiterem Kühlen wurden 0,1 Mol (14,5 g) Trimethyl-diäthylamino-silan in 30 ml Äther langsam zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied, der hernach mittels einer Vakuumfritte abgetrennt wurde. Der Äther konnte anschließend im Hochvakuum zwischen -50 und -20° abgetrennt und ab -15° das Reaktionsprodukt als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Die Substanz färbte sich beim Stehen in Raumtemperatur bald gelblich und zersetzte sich beim Erwärmen rascher unter Bildung brauner Gase, um bei ca. 110° mit heftiger Zersetzung verbunden zu sieden. Weitere Temperatursteigerung führte schließlich zur Explosion unter Bildung eines flockigen, dem "Aerosil" und entsprechenden Produkten vergleichbaren Siliciumdioxys.

Aus einer Stickstoffbestimmung ging hervor, daß schon bei der Darstellung und Isolierung teilweise Zersetzung eingetreten sein mußte.

Stickstoffbestimmung nach ARNDT:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 HCl	% N	% NO_3
0,2967 g	17,61 ml (F = 1,085)	9,02	39,93
		(ber.: 10,36	45,87).

Nachträgliche Rektifikation schien im Hinblick auf den Siedepunkt aussichtslos, da eine Trennmöglichkeit von Hexamethyldisiloxan, das als Pyrolyseprodukt angenommen werden konnte, auf

103) G. LUNGE u. H. REY, Z. ang. Chem. 4, 167 (1891).

Grund der geringen Differenz der Siedepunkte kaum in dem Maße bestehen dürfte, wie dabei auch die Pyrolyse weiter fortschreiten würde.

Versuch 30: Pyrolyse von Salpetersäure-trimethylsilyl-ester.

Durch vollständige Zersetzung des Salpetersäure-trimethylsilyl-esters waren noch weitere, außer dem an seiner Farbe kenntlichen NO_2 -Gas gebildete Stoffe festzustellen. Dazu wurden ca. 5 ml des Esters bei Normaldruck destilliert. Nach bereits vorher einsetzender Bildung brauner Gase gingen die ersten Anteile bei 108° über. Im weiteren Verlauf der Destillation sank die Siedetemperatur bis unter 100° . Die Pyrolyse des Destillats wurde durch Kochen mit aufgesetztem Rückflußkühler beendet. Bei darauffolgender Destillation ging die Hauptmenge bei $97-98^\circ$ über, was sie als Hexamethyl-disiloxan auswies.

Über einen Zeitraum von 5 Tagen wurde ferner die allmähliche Zersetzung bei Raumtemperatur durch acidimetrische Titration verfolgt. Es wurden dazu 2 Proben am gleichen Tage, an dem die Stickstoffbestimmung nach ARNDT ausgeführt worden war, mit jeweils mehreren Stunden Abstand, eine weitere 5 Tage später entnommen und titriert:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% NO_3
0,2967 g	(s.ob. N-Bestimmung)	39,93
0,1034 g	6,32 ml ($F = 1,007$)	38,17
0,1761 g	10,28 ml ($F = 1,007$)	36,45
0,1724 g	7,33 ml ($F = 1,007$)	26,55.

Versuch 31: Umsetzung von Diäthylamino-trichlor-silan mit Salpetersäure.

Zur Reaktion von 0,2 Mol (8,4 ml) wasserfreier Salpetersäure mit 0,06 Mol (12 g) Diäthylamino-trichlor-silan in Äther wurde verfahren, wie bereits beim Versuch 29 beschrieben. Beim Filtrieren des ausgefallenen Niederschlages durch eine gewöhnliche, nicht von außen gekühlte Vakuumfritte setzte bereits so heftige Zersetzung ein, daß der Versuch, auf diese Weise vom Ammo-

niumsalz zu trennen, aufgegeben und die Isolierung eventuell gebildeten Salpetersäure-trichlorsilyl-esters durch Hochvakuum-Destillation probiert werden mußte. Die nach Abtrennen des Äthers bei Temperaturen bis -20° darüber gewonnene Flüssigkeit erwies sich bei wiederholter Vakuumdestillation als uneinheitlich.

Ein Teil der Substanz wurde bis zur Beendigung der Entwicklung brauner Gase erwärmt, dann im Hochvakuum destilliert und quantitativ auf Chlor geprüft:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO_3	% Cl
0,0538 g	3,35 ml (F = 1,00)	22,08

Aus dem bei der Destillation der flüchtigen Reaktionsprodukte zurückgebliebenen, mit Äther mehrmals gespülten und getrockneten Diäthylammonium-nitrat (7,3 g = 89,5 % d.Th.) konnte jedoch entnommen werden, daß sich die Komponenten primär in erwarteter Weise umgesetzt hatten.

2.2. Reaktion von Aminosilanen mit mittelstarken Säuren.

Versuch 32: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Oxalsäure.

In einem 500 ml - Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und mittels Trockenrohr nach außen abgeschlossenem Rückflußkühler befand sich ein Gemisch von 0,1 Mol (14,4 g) Trimethyl-diäthylamino-silan und 200 ml Äther, das mit Eis gekühlt wurde, weil in Vorversuchen erhebliche Wärmeentwicklung beim Zufügen einer Lösung von Oxalsäure festgestellt worden war. Unter Rühren tropfte eine Lösung von 0,1 Mol (9 g) wasserfreier Oxalsäure in 200 ml Äther ein. Darauf ließ man das Reaktionsgemisch 1/2 Stunde lang unter Rückfluß kochen, kühlte eine Zeitlang auf -50 bis -70° , um die Abscheidung des Diäthylammonium-oxalats zu vervollständigen, und filtrierte das wieder bis gegen 0° erwärmte Gemisch rasch durch eine offene Nutsche ab. Nach Abtrennen des Äthers blieben 7,9 g (67,5 % d.Th.) farbloser Kristalle zurück, die sich durch einen Schmelzpunkt von $60-62^{\circ}$, Aussehen und sonstige Eigenschaften (Solvolyse) als der erwartete Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester auswiesen (vgl. Versuch 1, S. 89 f.).

Die Verbindung war in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Fritgen, Petroläther, Benzol und Pyridin sehr leicht löslich, so daß sie daraus nicht umkristallisiert werden konnte. Weiterhin wurde versucht, den Silylester durch Sublimieren im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 50-70° zu reinigen. Eine Bestimmung des Säurerestes ergab danach allerdings zu hohe Werte, weswegen Umkristallisieren aus Trimethyl-chlor-silan allen anderen Reinigungsmethoden vorzuziehen ist.

Oxalsäurebestimmung durch acidimetrische Titration nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,2039 g	17,38 ml (F = 1,024)	39,33
0,1713 g	14,60 ml (F = 1,024)	39,31
		(ber.: 38,42).

Das abfiltrierte, mehrmals mit Äther gespülte und getrocknete Ammoniumsalz wurde danach noch untersucht, um daraus einen Anhaltspunkt für den Verlauf der Umsetzung zu gewinnen. Es war nämlich beim Lösen des Salzes in Wasser eine saure Reaktion festzustellen, während die eingesetzte Menge Oxalsäure zur Bildung des neutralen Diäthylammonium-oxalats hätte führen sollen. Bei 90° ließ sich im Hochvakuum das saure Salz weitgehend absublimieren, wie eine Bestimmung des Oxalsäuregehalts in beiden auf diesem Wege getrennten Anteilen ergab.

a. Oxalsäurebestimmung durch oxydimetrische Titration im Sublimat:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 KMnO_4	% Säure
0,1730 g	19,52 ml (F = 1,065)	54,10
		(ber.: 55,18)

b. Oxalsäurebestimmung durch oxydimetrische Titration im Rückstand:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 KMnO_4	% Säure
0,1607 g	14,00 ml (F = 1,065)	41,77
		(ber.: 38,10).

Bei der Umsetzung von Trimethyl-diäthylamino-silan mit Oxalsäure in Äther war demnach offenbar primär saures Diäthylammonium-oxalat angefallen, dessen weitere Reaktion mit dem Aminosilan

durch seine schlechte Löslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel ⁺) behindert wird, so daß anscheinend nur ein kleiner Teil des sauren Ammoniumsalzes im gewünschten Sinn umgesetzt worden ist ⁺⁺) (vgl. die Ausbeute von 67,5 % bezogen auf das Entstehen neutralen Salzes). Daraus ergibt sich für Umsetzungen unter den hier gewählten Bedingungen ein optimales Verhältnis Aminosilan : Dicarbonsäure von 2 : 3.

Versuch 33: Wiederholung von Versuch 32 mit einem Oxalsäure-Überschuß.

Die Darstellung des sauren Trimethylsilyl-esters der Oxalsäure, der jedenfalls in der ersten Phase der Umsetzung von Trimethyl-diäthylamino-silan mit Oxalsäure gebildet werden sollte, wurde versucht durch Einstellung eines Molverhältnisses Aminosilan : Säure von 1 : 2. Dazu wurden 0,1 Mol (14,5 g) Trimethyl-diäthylamino-silan in 100 ml Äther in der beim letzten Versuch beschriebenen Weise mit 0,22 Mol (20 g) Oxalsäure, in 200 ml Äther gelöst, umgesetzt, ohne jedoch das Reaktionsgemisch danach zu erwärmen. Das von ausgefallenem Ammoniumsalz und Lösungsmittel getrennte Produkt wurde im Hochvakuum bei etwa 30° absublimiert. Die dabei erhaltenen Kristalle erwiesen sich durch Schmelzpunktsbestimmung jedoch als Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester, während die überschüssige Oxalsäure im Kolben zurückblieb.

Versuch 34: Darstellung von Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und saurem Diäthylammonium-oxalat.

0,022 Mol (3,6 g) reines saures Diäthylammonium-oxalat (s. Fußnote ⁺) wurden in 10 ml Äther suspendiert und mit 0,01 Mol (2 ml = annähernd 1,5 g) Trimethyl-diäthylamino-silan in 10 ml Äther versetzt. Der mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehene Kolben tauchte beim darauffolgenden 8-stündigen Erhitzen auf etwa 100° nur flach in ein Ölbad ein, um nur das am Boden liegende

⁺) Vgl. die Darstellung dieser Verbindung aus Oxalsäure und Diäthylamin in Äther (Versuch 7, S. 93).
⁺⁺) Diese Reaktion wird noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein (s. Versuche 34 und 35).

Salz besonders stark zu erwärmen. Im Verlauf der Reaktion wurden weitere 20 ml Äther zugegeben. Das von Ammoniumsalz und Lösungsmittel befreite Produkt bestand aus 9,4 g (80,4 % d.Th.) Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester.

Versuch 35: Wiederholung von Versuch 34 bei verminderter Temperatur.

0,032 Mol (5,2 g) saures Diäthylammonium-oxalat setzten sich beim Erwärmen am Wasserbad auf unterhalb 50° mit 0,01 Mol (2 ml) Trimethyl-diäthylamino-silan in 20 ml Äther um, denn nach Ablauf einer Stunde war kein Aminosilan mehr in der Lösung nachzuweisen, ohne daß dabei jedoch wie vorher bei Versuch 34 eine ätherlösliche Verbindung entstanden war. Dagegen konnte in dem nach Erkalten des Kolbeninhalts abfiltrierten, mit Äther mehrmals nachgespülten weißen, kristallinen Bodenkörper Silicium qualitativ nachgewiesen werden. Die Abtrennung des vermutlich gebildeten Diäthylammonium-salzes der Trimethylsilyl-oxalsäure durch Sublimation im Hochvakuum gelang nicht, da sich nicht näher untersuchte Zersetzungserscheinungen bemerkbar machten.

Ein Teil des abfiltrierten Salzgemisches bildete mit 10 ml Trimethyl-chlor-silan versetzt in verglichen mit entsprechenden Umsetzungen anderer Ammoniumsalze (vgl. 1.1., Versuche 7-11, S. 93 f.) auffallend exothermer Reaktion Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester, nachgewiesen durch Schmelzpunkt und acidimetrische Titration zum quantitativen Nachweis der enthaltenen Oxalsäure:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,1859 g	15,30 ml (F = 1,024)	37,96
		(ber.: 38,42).

Diese im Vergleich zu gewöhnlichen oxalsauren Salzen erhöhte Aktivität des trimethylsilyl-oxalsauren Diäthylamins gegenüber Me_3SiCl ist jedenfalls auf dessen bessere Löslichkeit zurückzuführen, welche die enthaltene Trimethylsilyl-Gruppe für Me_3SiCl erwarten läßt. Nach kurzem Erwärmen abfiltriert enthielten die mit Äther gründlich gespülten Ammoniumsalze nun kein Silicium mehr.

Versuch 36: Darstellung von Oxalsäure-dimethylsilylen-ester aus Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan und Oxalsäure.

Eine Mischung von 0,05 Mol (10,5 g) Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan und 100 ml Äther tropfte in einen mittels Eisbad gekühlten 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter zu einer kräftig gerührten Lösung von 0,15 Mol (13,5 g) Oxalsäure in 150 ml Äther. Dabei fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der hinterher abfiltriert wurde. Bei anschließender Destillation des Filtrats hinterblieb nur ein minimaler Rückstand, vermutlich nicht umgesetzte Oxalsäure.

Da sich auch in anderen inerten Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther und Acetonitril nichts löste, während Alkohol am Geruch nach Oxalester erkennbare Zersetzung bewirkte, wurde versucht, das mit Äther gewaschene und getrocknete Produkt durch Sublimation im Hochvakuum in Ammoniumsalz und Silylderivat zu trennen. Dazu wurden die Si-haltigen Kristalle in eine Falle mit Sublimieraufsatz verbracht und im Ölbad langsam aufgeheizt. Erst bei einer Badtemperatur von über 150° begann sich an dem mit fester Kohlensäure gekühlten Finger eine teilweise siliconartig schmierige Masse abzuscheiden. Von diesen Zersetzungsprodukten eines, nach seiner schlechten Löslichkeit zu schließen, wohl polymeren Oxalsäure-dimethylsilylen-esters konnte eine kleine Menge trockener, weißer Kristalle abgesondert und bei $110-120^{\circ}$ ein zweites Mal im Hochvakuum sublimiert werden. Der Schmelzpunkt der schließlich noch aus Eisessig umkristallisierten Verbindung von 210° mit beginnender Zersetzung und die Ergebnisse der folgenden Analysen kennzeichneten diese als saures Diäthylammonium-oxalat.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
27,53 g Eisessig	0,1904 g	$0,170^{\circ}$	158,7 (ber.: 163,2)

b. Oxalsäurebestimmung durch acidimetr. Titration ($1/2 (\text{COOH})_2/\text{Mol}$):

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 NaOH	% Säure
0,1374 g	8,40 ml (F = 1,007)	27,65
0,1814 g	10,93 ml (F = 1,024)	27,79 (ber.: 27,59)

c. Stickstoffbestimmung durch Destillation des Amins aus alkalischer Lösung und acidimetrischer Titration des Inhalts der Vorlage:

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 HCl	% N
0,2080 g	12,65 ml (F = 1,00)	8,52
		(ber.: 8,59).

Versuch 37: Einwirkung von Trimethyl-diäthylamino-silan auf Oxamidsäure.

Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 0,2 Mol (17,8 g) Oxamidsäure in 50 ml Äther wurden 0,1 Mol (14,5 g) Trimethyl-diäthylamino-silan in ebenfalls 50 ml Äther über einen Tropftrichter, dessen seitlicher Ansatz ein Trockenrohr trug, zugegeben. Den Trichter ersetzte man danach durch einen Rückflußkühler und erwärmte das Gemisch mehrere Stunden lang auf einem Wasserbad. Die nach Abkühlen filtrierte Lösung hinterließ nach Vertreiben des Äthers einen geringen, auf Grund qualitativer Prüfung Silicium enthaltenden Rückstand.

Aus diesem Grund wurde versucht, die gewünschte Verbindung durch Extraktion mit Äther abzutrennen. Nach Ablauf von 12 Stunden war jedoch in einem nur spurenweise abgeschiedenen Extrakt kein Si nachzuweisen, so daß der Versuch, Oxamidsäure-trimethylsilyl-ester auf diesem Wege zu gewinnen, abgebrochen wurde. Die Herstellung eines Trimethylsilyl-derivates der Oxamidsäure gelang nach einer anderen Methode aus Oxamidsäure und einem äquimolaren Gemisch von Trimethyl-diäthylamino-silan und Trimethyl-chlor-silan. Auf deren Prinzip wurde im Zusammenhang mit der Darstellung von (iso)Cyano-silanen näher eingegangen (s. 2.3., Versuche 44 - 47).

Versuch 38: Darstellung von N-Diäthyl-oxamidsäure-trimethylsilyl-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und N-Diäthyl-oxamidsäure.

In einem Kolben mit Tropftrichter befanden sich 0,2 Mol (29 g) N-Diäthyl-oxamidsäure⁺). Beim Einfließen von 0,11 Mol

⁺) N-Diäthyl-oxamidsäure wurde aus Oxalsäure-diäthylester dargestellt, aus dessen Reaktionsprodukt mit Diäthylamin die freie Säure nach O. WALLACH⁴⁷⁾ über ihr Natriumsalz zugänglich ist.

(16,0 g) Trimethyl-diäthylamino-silan erwärmte sich das magnetisch gerührte Gemisch, dessen Umsetzung halbstündiges Erhitzen auf 100-110° mit aufgesetztem Rückflußkühler an Stelle des Tropftrichters fördern sollte. Von dem als Nebenprodukt gebildeten diäthyl-oxamidsauren Diäthylamin wurden im Hochvakuum bei 78-80° direkt 17,4 g (80,1 % d.Th.) N-Diäthyl-oxamidsäure-trimethylsilyl-ester abdestilliert. Bei anschließender Redestillation an der Wasserstrahlpumpe wurde die Fraktion 130°/15 mm gesondert aufgefangen und auf Molekulargewicht und Siliciumgehalt geprüft.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,47 g Benzol	0,1107 g	0,148°	218,3
	0,1111 g	0,150°	216,2
			(ber.: 217,3)

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0380 g	0,0106 g	13,02
0,0505 g	0,0140 g	12,95
		(ber.: 12,91).

Versuch 39: Darstellung von Äthyloxalsäure-trimethylsilyl-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Äthyloxalsäure.

Ein Verfahren zur Veresterung von Oxalsäure mit absolutem Äthylalkohol durch Abdestillieren eines Azeotrops von aus den Komponenten bei der Reaktion abgespaltenem Wasser, Äthanol und Tetrachlorkohlenstoff über eine Füllkörper-Kolonne bei 61-62° 104) erwies sich der älteren, etwas einfacheren Methode zur Herstellung des Oxalsäure-monoäthylesters (Äthyloxalsäure) von R. ANSCHÜTZ 51) überlegen. Nach dessen Vorschrift mußte ein Gemisch von Oxalsäure und Äthylalkohol auf maximal 110° erhitzt und darauf destilliert werden, was eine wesentlich geringere Ausbeute zur Folge hatte.

0,2 Mol (23,6 g) nach dem erstgenannten Verfahren gewonnener Äthyloxalsäure wurden wiederum ohne Lösungsmittel (vgl. Ver-

104) C. CONTZEN-CROWET, Bull. Soc. chim. Belgique 35, 165 (1926).
C. 1926 II, 1126.

such 38) in exotherm verlaufender Reaktion mit 0,11 Mol (16,0 g) Trimethyl-diäthylamino-silan unter Anwendung eines Magnetrührers umgesetzt und danach noch 1/2 Stunde lang auf 100° gehalten, wodurch das anfangs ausgefallene Äthyloxalsaure Diäthylamin wieder in Lösung ging.

Das bräunlich verfärbte Gemisch wurde sodann im Hochvakuum destilliert. Bei 49-50° konnten 17,7 g (93,2 % d.Th.) Äthyl-oxalsäure-trimethylsilyl-ester abgetrennt werden. Beim Rektifizieren an der Wasserstrahlpumpe ging die Hauptmenge zwischen 80 und 81°/12 mm über, von welcher ein Teil unter Feuchtigkeitsabschluß zur Analyse und Aufnahme des Ultrarot-Spektrums (s. S. 83) in kleine Ampullen aufgezogen und abgeschmolzen wurde.

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,47 g Benzol	0,1317 g	0,201°	191,2
	0,1673 g	0,253°	193,0
			(ber.: 190,2)

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Platintiegel (1.) und im Quarzrohr (2.):

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
1. 0,1857 g	0,0593 g	14,92
2. 0,0387 g	0,0123 g	14,85
		(ber.: 14,75).

Bezüglich weiterer analytischer Daten vgl. Versuch 11, S. 97.

Im Kolben waren nach der Destillation 18,6 g (97,4 % d. Th.) äthyloxalsaures Diäthylamin zurückgeblieben, das zur Umsetzung mit Trimethyl-chlor-silan Verwendung fand (s. Versuch 11).

Versuch 40: Darstellung von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester aus Trimethyl-diäthylamino-silan und Malonsäure.

Die Umsetzung von 0,3 Mol (31,2 g) Malonsäure mit 0,2 Mol (29,0 g) Trimethyl-diäthylamino-silan verlief im 100 ml-Kolben mit Tropftrichter und Trockenrohr wie vorangegangene lösungsmittelfreie Reaktionen (s. Versuche 38 und 39). Bei fortgesetztem Rühren mit einem Magnetrührer wurde daran anschließend 1/2 Stunde

lang bis gegen 100° erhitzt und der Silylester im Hochvakuum von mitgebildetem Ammoniumsalz abdestilliert.

Erhebliches Schäumen und erhöhte Siedetemperatur ($60 - 63^{\circ}$ gegenüber $51-54^{\circ}$ bei einer früher ausgeführten Hochvakuum-Destillation des gleichen, nach anderem Verfahren hergestellten Präparates) zeigten mit Gasentwicklung verbundene Zersetzung an, deren flüssige Produkte sich in einer vorgelegten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle sammelten. Auf das Ausmaß des Umsatzes konnte also wegen der Pyrolyse-Erscheinungen nur aus der Menge des erhaltenen rohen sauren Diäthylammonium-malonats geschlossen werden, von welchem 33,6 g (94,9 % d.Th.) gewonnen wurden.

Dieses Ammoniumsalz diente der Darstellung weiteren Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-esters, indem es später mit Trimethyl-chlor-silan umgesetzt wurde (s. 1.1., Versuch 10, S. 97).

2.3. Reaktion von Aminosilanen mit schwachen Säuren.

Versuch 41: Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-silan auf Blausäure im Einschlußrohr.

In ein Bombenrohr wurden zu 0,01 Mol (2,0 g) Tetrakis-(dimethylamino)-silan 0,1 Mol (2,7 g) Blausäure im Hochvakuum eindestilliert. Die Blausäure war aus gleichen Teilen Natriumcyanid und konz. Schwefelsäure dargestellt und durch Destillation über Phosphorpentoxyd getrocknet worden ¹⁰⁵⁾.

Das abgeschmolzene Rohr blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen und enthielt dann eine braune Masse, wie sie aus Blausäure auch in Gegenwart anderer Amine entsteht ⁸⁴⁾.

Versuch 42: Durchleiten von Blausäure durch erhitztes Tetrakis-(dimethylamino)-silan.

In einem kleinen Kolben, der über einen Aufsatz mit Einleitungsrohr und Rückflußkühler mit Trockenrohr versehen war, wurden 0,05 Mol (10,0 g) Tetrakis(dimethylamino)-silan auf $150 - 200^{\circ}$ erhitzt. Nach längerem Durchleiten von HCN-Gas konnten im

105) K.H. SLOTTA, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1028 (1934).

Kühler einige kleine Kristalle beobachtet werden, die vermutlich aus Dimethylammonium-cyanid bestanden, da sie sich rasch wieder verflüchtigten (vgl. 78).

Nach mehrstündigem Einleiten von Blausäure wurde der Kolbeninhalt an der Wasserstrahlpumpe destilliert. Die gesamte Menge ging bei $68-71^{\circ}/13$ mm, dem Siedepunkt des Aminosilans unter den entsprechenden Bedingungen (vgl. 1.3., Versuch 25, S. 113), über. Im Destillat war allerdings nach Hydrolyse Cyanid nachzuweisen, so daß eine teilweise Bildung von Tris(dimethylamino)-(iso)-cyano-silan angenommen werden kann. Dieser Hinweis wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da späterhin bessere Methoden zur Darstellung von (iso)Cyano-silanen gefunden wurden (s. Versuche 44 - 47).

Versuch 43: Einwirkung von Tetrakis(dimethylamino)-silan auf Blausäure im Vakuum.

Ein Reaktionsrohr aus Jenaer Glas war über einen Hahn mit einer Falle verbunden, welche auf -10° gekühlte Blausäure enthielt. Auf der gleichen Seite des Rohres befand sich außerdem ein Kolben mit Tetrakis(dimethylamino)-silan, das durch ein Wasserbad auf ca. 50° erwärmt wurde. Auf der anderen Seite eines elektrischen Rohrofens, mit dem nach Evakuieren der Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe auf $200-300^{\circ}$ erhitzt werden sollte, schlossen an das Rohr eine eisgekühlte Falle zur Aufnahme des Reaktionsprodukts und eine weitere, in der bei -80° die überschüssige Blausäure ausgefroren werden sollte, an.

Nach 5-stündiger Versuchsdauer wurde der Inhalt der auf 0° gehaltenen Falle an der Wasserstrahlpumpe destilliert, dabei jedoch nur eine Fraktion $70-72^{\circ}/12$ mm erhalten (Kp. Tetrakis(dimethylamino)-silan $69-72^{\circ}/13$ mm).

In der Einwirkung von Blausäure auf Tetrakis(dimethylamino)-silan ist also, wie mit den ausgeführten Versuchen gezeigt werden sollte, keine präparativ anwendbare Methode zur Darstellung von (iso)Cyano-silanen zu sehen. Eine gleichlautende Feststellung wurde in der Folgezeit noch von anderer Seite getroffen 44).

Der Sachverhalt änderte sich jedoch sofort, wenn man dem Aminosilan eine äquimolare Menge des bezüglich der übrigen

3 Liganden entsprechenden Chlorsilans beigibt. Durch Vergleich der Resultate der nachfolgend beschriebenen mit denen der zuletzt geschilderten Versuche wird der mit solch einfacher und dazu noch in anderer Hinsicht vorteilhafterer (Mitverwendung von Chlorsilan, welches leichter zugänglich ist) Modifizierung des Verfahrens erzielte Effekt besonders deutlich. In dem Bestreben, hierbei auch die Frage nach der Existenz eines Tetra(iso)cycano-silans anzuschneiden, wurde die Methode zuvor an der Darstellung von Trimethyl-mono- und Dimethyl-di(iso)cycano-silan erprobt.

Versuch 44: Darstellung von Trimethyl-(iso)cycano-silan aus Trimethyl-diäthylamino-silan, Trimethyl-chlor-silan und Blausäure.

0,075 Mol (11 g) Trimethyl-diäthylamino-silan, ca. 0,1 Mol (13 ml) Trimethyl-chlor-silan, 0,165 Mol (4,5 g) wasserfreie Blausäure und 50 ml Äther wurden in einem Einschlußrohr von etwa 200 ml Fassungsvermögen 1 Stunde lang auf 50° gehalten. Das danach auf Raumtemperatur abgekühlte Rohr wurde geöffnet und der Inhalt zur Trennung von dem reichlich gebildeten Diäthylammoniumchlorid durch eine mit Schliffen versehene Fritte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (7,9 g oder 0,08 Mol = 53,1 % d.Th. bezogen auf eingesetztes Trimethyl-diäthylamino-silan) destillierte nach Entfernen des Äthers und der überschüssigen Ausgangssubstanzen bei Normaldruck zwischen 111 und 114° in die Vorlage. Die bei 12-13° schmelzende Verbindung war auf Grund der ermittelten Daten mit dem nach allen bisher bekannten Herstellungsverfahren erhaltenen Trimethyl-(iso)cycano-silan identisch. Auch das Ultrarot-Spektrum der Substanz stimmte mit dem eines durch Umsetzung von Me_3SiBr mit AgCN gewonnenen Trimethyl-(iso)cycano-silans überein.

Zur Aufnahme des Spektrums und für Durchführung der folgenden Analysen wurde ein Teil der redestillierten Verbindung unter Feuchtigkeitsabschluß in Ampullen aufgesaugt. Die Hydrolyse zur Cyanidbestimmung durch argentometrische Titration erfolgte, indem eine Ampulle unter verdünntem Ammoniak zertrümmert wurde. Die dabei zu beobachtende äußerst heftige Reaktion hatte offenbar

einen geringfügigen Verlust an HCN zur Folge (vgl. mit der ebenso durchgeführten Analyse von Dimethyl-di(iso)cycano-silan bei Versuch 46).

a. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0629 g	0,0381 g	28,30
0,1056 g	0,0639 g	28,27
(ber.: 28,29)		

b. Cyanidbestimmung durch argentometrische Titration:

Einwaage Substanz	Verbrauch $n/10 \text{ AgNO}_3$	% CN
0,2775 g	13,92 ml ($F = 0,985$)	25,71
(ber.: 26,23).		

Es ist anzunehmen, daß sich die Ausbeute bei längerer Reaktionszeit noch vergrößern ließe. Auch erscheint es nachträglich überflüssig, für diese Reaktion, wenn sie im Einschlußrohr vorgenommen wird, Lösungsmittel zu verwenden, weil das relativ flüchtige Trimethyl-(iso)cycano-silan im Hochvakuum vollständiger von mitentstandenen Ammoniumsalz zu isolieren sein dürfte als durch Filtration.

Versuch 45: Darstellung von Dimethyl-di(iso)cycano-silan aus Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan, Dimethyl-dichlor-silan und Blausäure.

Bei der Darstellung von Trimethyl-(iso)cycano-silan ergab sich, daß ein äquimolares Gemisch von Amino- und Chlorsilan schon bei relativ niedriger Temperatur (50°) mit Blausäure zu reagieren vermag. Statt eines Einschlußrohres wurde daher zunächst für die folgende Reaktion ein 500 ml-Dreihalskolben verwendet und die Lösungsmittelmenge vergrößert.

In dem Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler (Trockenrohr) und Einleitungsrohr versehen war, befanden sich außer 250 ml Äther 0,1 Mol (20,2 g) Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan und 0,125 Mol (15 ml) Dimethyl-dichlor-silan. Dazu wurden unter Rühren im Verlauf von 2 - 3 Stunden 0,46 Mol (12,5 g) Blausäure eingeleitet. Es schied sich allmählich ein Niederschlag von Diäthylammonium-

chlorid ab, der nach anschließendem mehrstündigen Erwärmen des Reaktionsgemisches abfiltriert und gründlich mit Äther nachgespült wurde.

Nach Vertreiben von überschüssigem Ausgangsmaterial und Lösungsmittel wog der verbleibende kristalline Niederschlag, nachdem er mit wenig Petroläther (Kp. 40-80°) gewaschen worden war, 13,5 g (61,4 % d.Th.). Für die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$ ist in der Literatur ein Siedepunkt von 168-169°/762 mm⁸¹⁾ angegeben, weshalb eine Destillation des rohen Reaktionsproduktes bei Normaldruck versucht wurde. Doch polymerisierte die Substanz dabei vollständig zu einer schwarzen Masse, als die Badtemperatur gleich zu Beginn der Destillation nur wenig über 200° anstieg.

Das Polymerprodukt hatte den Geruch nach Blausäure (den (iso)Cyano-silanen haftet infolge Hydrolyse durch geringste Wasserspuren Blausäuregeruch an) nicht ganz verloren. Es war in Alkohol in der Kälte, besser beim Erwärmen, löslich, ohne aus dieser Lösung unverändert wiedergewonnen werden zu können, und wurde ebenfalls durch Kochen mit Alkali zersetzt.

Weil Polymerisationserscheinungen an (iso)Cyano-silanen bisher nicht wahrgenommen worden waren⁸¹⁾, wurde anfangs auf eine andersartige Struktur der auf diesem Wege dargestellten Verbindung geschlossen. Nach der durch den Verlust der gesamten Substanzmenge notwendig gewordenen Wiederholung der Darstellung von Dimethyl-di(iso)cyano-silan, welche zum Vergleich der Vor- und Nachteile beider Durchführungsformen im Einschlußrohr vorgenommen wurde, erwies sich diese Annahme als irrig. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Polymerisation auf, dem unreinen Produkt von der Darstellung her anhaftende, Reste von Diäthylammoniumchlorid zurückzuführen war.

Versuch 46: Wiederholung von Versuch 45 im Einschlußrohr.

Die Wiederholung der Umsetzung erfolgte mit den gleichen Mengen an Ausgangssubstanzen, die beim letzten Versuch im Dreihalskolben eingesetzt worden waren, und 50 ml Äther in einem Rohr von ca. 200 ml Fassungsvermögen. Nach 1-stündigem Erwärmen auf 50° wurde das auf Raumtemperatur abgekühlte Rohr geöffnet und der flüssige Anteil des Inhalts unter Feuchtigkeitsabschluß durch eine

Vakuumfritte vom kristallinen Diäthylammonium-chlorid getrennt.

Nach Abziehen der flüchtigen Beimengungen (Lösungsmittel, unverbrauchte Ausgangsstoffe) und Waschen mit wenig Petroläther (Kp. 40-80°) hinterblieben 14,2 g (64,6 % d.Th.) Dimethyl-di(iso)-cyano-silan, welches sich im Hochvakuum sublimieren und aus Petroläther (Kp. 80-110°) umkristallisieren ließ. Bei Raumtemperatur hielt sich die farblose kristalline Verbindung, die nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 87-88° aufwies, nur in evakuierten, zugeschmolzenen Röhrchen ohne teilweise Zersetzung, angezeigt durch allmähliche Braunfärbung.

Der gefundene Schmelzpunkt und das Ultrarot-Spektrum bewiesen die Identität des erhaltenen Dimethyl-di(iso)cyano-silans mit den auf anderen Wegen hergestellten Präparaten gleicher Zusammensetzung.

Eine zum Zweck der Cyanidbestimmung durchgeführte Hydrolyse der Substanz in verd. Ammoniak verlief noch heftiger als beim Trimethyl-(iso)cyano-silan. Demzufolge wurde bei der anschließenden Titration wiederum zu wenig Cyanid gefunden (vgl. Versuch 44).

a. Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Einwaage Lösungsmittel	Einwaage Substanz	Δt	MG
17,56 g Benzol	0,0390 g	0,103°	110,0
			(ber.: 110,2)

b. Siliciumbestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 im Quarzrohr:

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
0,0108 g	0,0059 g	25,52
0,0447 g	0,0239 g	24,98
		(ber.: 25,47)

c. Cyanidbestimmung durch argentometrische Titration:

Einwaage Substanz	Verbrauch $n/10 AgNO_3$	% CN
0,1766 g	15,85 ml ($F = 0,985$)	46,00
		(ber.: 47,22).

Versuch 47: Umsetzung von Dichlor-bis(diäthylamino)-silan mit Blausäure.

Bei diesem Versuch wurde von einer Verbindung ausgegan-

gen, die äquimolare, an Silicium gebundene, Mengen Chlor und Amin im gleichen Molekül enthielt. 0,01 Mol (2,4 g) Dichlor-bis(diäthyl-amino)-silan wurden zusammen mit 0,05 Mol (1,3 g) Blausäure und 10 ml Äther in einem ca. 50 ml fassenden Einschlußrohr über Nacht stehen gelassen und darauf noch 1 Stunde lang auf 50° erwärmt.

Es hatten sich eine feste braune Masse und eine braune Lösung, die aus dem Rohr dekantiert wurde, gebildet. Nach der Destillation des Äthers schied sich ein geringer brauner Rückstand ab. Bei einem Sublimationsversuch im Hochvakuum war aus diesem kein monomeres $\text{Si}(\text{CN})_4$ abzutrennen.

Die im Rohr zurückgebliebene braune Masse wurde mit Acetonitril aufgenommen, um evtl. eine Trennung vom Ammoniumsalz zu erreichen. Es löste sich jedoch alles auf, und die braune Lösung polymerisierte weiter unter Verwandlung in ein hochviskoses, dunkelbraunes Produkt.

Von einer weitergehenden Bearbeitung der (iso)Cyano-silane im Rahmen dieser Arbeit, welche große präparative Erfolge verspräche, wurde abgesehen, weil aus dieser kein neuer Beitrag zur Theorie der Acylsubstitution von Aminosilanen mehr erwartet werden konnte.

2.4. Zum Chemismus der Reaktion von Aminosilanen mit Säuren.

Versuch 48: Reaktion von Triphenyl-diäthylamino-silan mit o,o'-disubstituierten Nitrophenolen.

1. Umsetzung von Triphenyl-diäthylamino-silan mit Pikrinsäure.

1 mMol (332 mg) Triphenyl-diäthylamino-silan und 2 mMol (459 mg) Pikrinsäure wurden mit 10 ml Äther 2 1/2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die nach Abkühlen vom Ungelösten dekantierte gelbe Lösung hinterließ nach Vertreiben des Lösungsmittels einen gelben kristallinen Rückstand (510 mg), der sich in 10 ml Benzol nicht wieder ganz auflöste. Aus der filtrierten Lösung konnten mit 10 ml Petroläther (Kp. 80-110°) unter Kühlung 234 mg (48,0 % d.Th. bezogen auf $\text{Ph}_3\text{SiOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$) gelber Kristalle ausgefällt werden, die mehrmals mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

In der so isolierten Substanz war qualitativ Silicium,

aber kein Amin nachzuweisen. Aus einer feuchten benzolischen Lösung kristallisierten nach mehrtägigem Stehen große sechseckige Platten von Triphenyl-silanol aus, die nach Umkristallisieren aus Benzol bei 153-154° schmolzen. Eine quantitative Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes der gelben Kristalle ließ erkennen, daß kein Silylammonium-pikrat gewonnen worden war.

a. C-, H-Bestimmung:

Einwaage Substanz	Auswaage CO ₂	Auswaage H ₂ O	% C	% H
5,260 mg	12,445 mg	2,060 mg	64,54	4,38
(ber. f. 1. Ph ₃ SiOC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ :			59,13	3,52
2. Ph ₃ SiNAt ₂ ·HOC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ :			59,99	5,03
3. Ph ₃ SiOH:			78,22	5,84

b. Stickstoffbestimmung:

Einwaage Substanz	N ₂	% N	(ber.: 1.	2.	3.
2,863 mg	0,148 ml	5,58	8,62	10,00	0).

Aus der Gegenüberstellung der gefundenen mit den für verschiedene mögliche Bestandteile des isolierten Stoffes berechneten Werten geht hervor, daß die Substanz bereits bei der Darstellung und Isolierung teilweise hydrolysierte und daß es sich nicht um ein Gemisch von Silylammonium-salz und Silanol handelt, weil hierfür der ermittelte H-Wert um mindestens 30 % zu niedrig liegt.

2. Umsetzung von Triphenyl-diäthylamino-silan mit 4,6-Dinitro-o-kresol.

Wie oben beschrieben reagierte 1 mMol Triphenyl-diäthylamino-silan (333 mg) auch mit 2 mMol (395 mg) 4,6-Dinitro-o-kresol. Der Rückstand nach Vertreiben des Äthers wog 310 mg (67,9 % d.Th. für Ph₃SiO(Me)C₆H₂(NO₂)₂). Diese ebenfalls gelbe Substanz enthielt nach qualitativer Prüfung zwar Silicium, aber kein Amin.

Versuch 49: Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)-silan mit Pikrinsäure.

1. Versuch zur Umsetzung im Molverhältnis 1 : 8.

1 mMol (205 mg) Tetrakis(dimethylamino)-silan wurde zu

8 mMol (1837 mg) Pikrinsäure in einen Kolben gefüllt, um die Komponenten in Benzol umzusetzen. Beim Zufügen der ersten Tropfen Benzol setzte jedoch eine so heftige Reaktion ein, daß sich das Gemisch von selbst entzündete.

2. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1.

Zu 5 mMol (1022 mg) Tetrakis(dimethylamino)-silan in 15 ml Benzol wurden 5 mMol (1146 mg) Pikrinsäure eingetragen und 1/2 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Ein dunkelbrauner Niederschlag hatte sich gebildet, der nach Abkühlen durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreit, mit Benzol und zweimal mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. 1,001 g dunkelbrauner Kristalle vom Schmelzpunkt 155-157° wurden danach in Dioxan gelöst, die dunkelrote Lösung filtriert und mit Petroläther versetzt. Dabei fiel ein schwarzbraunes Öl aus, das bald darauf zu einer dunkelbraunen Silicium und Amin enthaltenden Masse erstarrte.

3. Umsetzung im Molverhältnis 1 : 4.

Einer Mischung von 2 mMol (418 mg) Tetrakis(dimethylamino)-silan mit 15 ml Äther wurden 8 mMol (1844 mg) Pikrinsäure zugefügt. Nachdem 2 1/2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht worden war, wurden die gebildeten gelbbraunen Kristalle von der Lösung getrennt, dreimal mit Äther gespült und getrocknet. Aus der von etwas ausgefallenem SiO_2 (Hydrolyse) abfiltrierten dunkelroten Dioxan-Lösung, welche von den erhaltenen 1,949 g der bei 156-157° schmelzenden Substanz hergestellt wurde, fielen beim Zufügen von Petroläther rotbraune Kristalle, die wieder sowohl Silicium als auch Amin enthielten.

Die Versuche 48 und 49 dienen der Orientierung über die Reaktivität von Aminosilanen gegenüber Säuren unter besonderen sterischen Verhältnissen. Als Primärprodukte traten hierbei offenbar extrem feuchtigkeitsempfindliche Silylammonium-salze auf. Wie weit sekundäre Substitution der Silylammonium-Gruppierung durch den Säurerest noch möglich ist, bleibt einer Fortführung dieser aufschlußreichen Versuche vorbehalten, die im Zusammenhang mit entsprechenden Untersuchungen an anderen, analog aufgebauten Verbindungen, beispielsweise den Silyl-borazanen $\geq \text{Si-NR}_2 \cdot \text{BX}_3$ oder bestimmten Komplexen $\geq \text{Si-X} \cdot \text{NR}_3$, durchzuführen sein werden.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit faßt nach heuristischen Gesichtspunkten bekannte und neue Substitutionsreaktionen am Silicium in vergleichender Darstellung zusammen. Dabei steht die Frage nach dem Chemismus solcher Reaktionen, die natürlich mit präparativen Mitteln allein nicht zu lösen ist, im Vordergrund. Als Vorbereitung für eine spätere physikalisch-chemische Deutung dürfte jedoch die Diskussion der präparativen Befunde in dieser Weise von Nutzen sein. Dies um so mehr, weil offenbar die präparative Bearbeitung der neuerdings auch innerhalb der anorganischen Chemie an Interesse gewinnenden theoretischen Probleme der Reaktionen kovalenter Verbindungen hierzulande stark vernachlässigt wird. Das mag daran liegen, daß die betreffenden Umsetzungen und die aus ihnen resultierenden Substanzen vielfach in das Grenzgebiet zwischen anorganischer und organischer Chemie fallen.

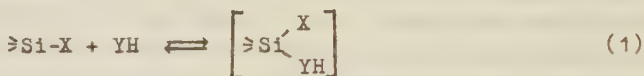
Wie weit nun diese Dinge den Anorganiker angehen, hängt in erster Linie von der Definition ab, die man darauf anwendet. Hinsichtlich der Einordnung einzelner Stoffe oder Reaktionen in das eine oder andere Sachgebiet wird man nicht an erster Stelle auf die Eigenschaften oder Darstellungsweisen der Verbindungen bzw. auf die Art der Ausführung der betreffenden Umsetzungen zurückgreifen können, denn dann begänne die Liste rein organischer Silylverbindungen bereits beim Tetramethyl-silan und umfaßte den größten Teil aller Organo-silyl-derivate.

Eine solche Abgrenzung wird vielmehr hauptsächlich nach der Problemstellung der jeweiligen Arbeiten vorzunehmen sein. Und diese wird, wenn es sich um die Bearbeitung von Organo-silyl-Verbindungen handelt, in der Mehrzahl der Fälle vorwiegend anorganischer Natur sein. Denn wie auf Grund dieser Arbeit und an zahlreichen anderen Beispielen zu beweisen ist, sind immer wieder eher Unterschiede als Übereinstimmungen in wesentlichen Merkmalen bei jeglichem Ersatz von C gegen Si zu vermerken.

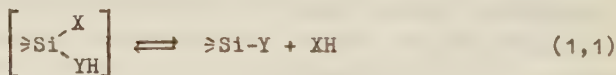
1. Substitution an Silicium gebundenen Halogens.

a.) Substitution von Halogen durch Acylgruppen.

Die Reaktion von Acylsilanen $\geq\text{Si-X}$ mit nukleophilen Agentien HY bzw. Y^- wird offenbar in der Regel, wie es bisher nur für bestimmte Hydrogensilane $\geq\text{Si-H}$ im Spezialfall ihrer alkalischen Hydrolyse als sicher angesehen werden kann, durch eine Anlagerung des angreifenden Teilchens zu einem pentavalenten Intermediärprodukt eingeleitet:



Bei der alkalischen Hydrolyse von Organosilanen $\text{R}_2\text{Si-H}$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{Y} = \text{OH}$) folgt dem Primärschritt rasche Abgabe von H^+ unter Mitwirkung einer weiteren Molekel, die in diesem Fall aus dem Solvens stammt. Damit ergeben sich für die nukleophile Substitution von Acylsilanen $\geq\text{Si-X}$ zwei Möglichkeiten der Stabilisierung des Primär-Addukts, welche den Verhältnissen entsprechend mit oder ohne Beteiligung eines weiteren Teilchens erfolgen kann ⁺):



Eine freie Entscheidung zwischen diesen beiden Ausführungsformen der Acylsubstitution von Acylsilanen ist nur dann gegeben, wenn das Intermediär-Addukt nicht mit dem nukleophilen Agens YH selbst weiterzureagieren vermag ($\text{Z} = \text{YH}$). Der vorliegenden Arbeit sind einige Beispiele mit $\text{X} = \text{Hal}$ zu entnehmen.

⁺) Eine entsprechende Formulierung gilt auch für (2); in unpolarer Reaktionsmedium ist dabei eine Unterscheidung im obigen Sinn allerdings kaum durchzuführen.

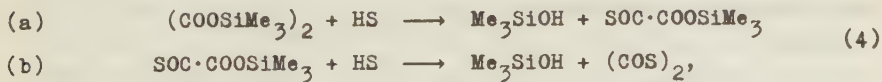
Einige nach dem oben gegebenen Schema bimolekulare Reaktionen wurden mit verschiedenen Dicarbonsäuren $\text{Ac}(\text{OH})_2$ und Salicylsäure sowie Methyl-chlor-silanen $\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ als Silyl-Komponente durchgeführt, z.B.:



Durch mehrstündiges Kochen der Säuren mit überschüssigem Trimethylchlor-silan Me_3SiCl entstanden so mit 80 - 95 %iger Ausbeute die Bis(trimethylsilyl)-ester der Oxalsäure $(\text{COOSiMe}_3)_2$, Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOSiMe}_3)_2$ und Phthalsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOSiMe}_3)_2$ sowie Salicylsäure-trimethylsilyl-ester $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOSiMe}_3$ neben Chlorwasserstoff.

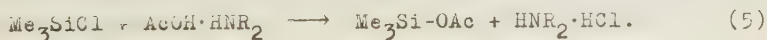
Dimethyl-dichlor-silan Me_2SiCl_2 konnte mit Oxalsäure jedoch nicht umgesetzt werden. Da auch Silicium-tetrachlorid SiCl_4 allgemein nicht mit Dicarbonsäuren reagiert, geht daraus eine abnehmende Reaktionsfähigkeit der Chlorsilane von Me_3SiCl nach SiCl_4 gegenüber Säuren dieser Art hervor im Gegensatz zu deren Zunahme gegenüber Alkoholen und Phenolen.

Unterschiede im Ablauf der beiden verglichenen Reaktionstypen können für diesen Sachverhalt möglicherweise verantwortlich sein, zumal bei Substitution von Acyloxysilanen Si-OAc , den Silyl-estern der Carbonsäuren HOAc , deren Carboxyl-Kohlenstoff mit dem Silicium im Primärschritt der Reaktion um die Anlagerung des nukleophilen Agens zu konkurrieren vermag. Solvolysereaktionen des Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-esters verliefen am Kohlenstoff ($\text{S} = \text{OR}, \text{NH}_2$):



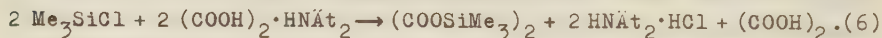
wobei die in erster Stufe (4a) gebildeten Verbindungen (Alkyloxal-säure-trimethylsilyl-ester $\text{ROOC}\cdot\text{COOSiMe}_3$ und Oxamidsäure-trimethylsilyl-ester $\text{H}_2\text{NOC}\cdot\text{COOSiMe}_3$) nicht gefaßt werden konnten.

Wesentlich rascher als die obige einfache bimolekulare Reaktion verlief eine Modifikation, welche die Teilnahme eines weiteren Teilchens im Sekundärschritt der Umsetzung durch Verwendung von Ammoniumsalz statt der freien Säure ermöglichte:



Während bei Reaktionen freier Säuren nicht entschieden werden kann, ob sie als solche nach (1) oder in dissoziierter Form nach (2) auf Silylderivate einwirken, wird man für Salze primären Angriff ihres Anions nach (2) voraussetzen können ($Y = \text{AcO}$), worauf gemäß (2,2) [†]) ($Z = \text{H}_2\text{NR}_2^+$) die Stabilisierung durchenspaltung eines entsprechenden Teilchens erfolgt ($X = \text{Cl}$). Gl.(5) entsprechend wurde der Trimethylsilyl-ester der Äthyloxalsäure, $\text{ÄtOOC} \cdot \text{COOSiMe}_3$, aus deren Diäthylammonium-salz $\text{ÄtOOC} \cdot \text{COOH} \cdot \text{HNÄt}_2$ und Trimethyl-chlor-silan Me_3SiCl gewonnen.

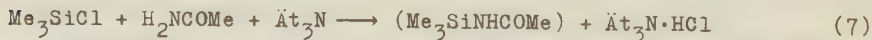
Aus dem sauren Diäthylammonium-salz der Oxalsäure $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNÄt}_2$ entstanden bei kurzem Erwärmen mit Trimethyl-chlor-silan auf dem Wasserbad Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$, Diäthylammonium-chlorid und Oxalsäure:



Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur setzte sich die gebildete Oxalsäure gemäß (3) mit überschüssigem Trimethyl-chlor-silan weiter um. Auf diesem Wege konnte auch Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $\text{CH}_2(\text{COOSiMe}_3)_2$ erhalten werden. Kaliumhydrogenoxalat dagegen reagierte mit Trimethyl-chlor-silan nicht.

Doch gelang es, Dimethyl-dichlor-silan mit saurem Diäthylammonium-oxalat in Petroläther umzusetzen. Dabei bildeten sich sowohl lösliche, bei erhöhter Temperatur instabile, Oxalsäure-dimethyl-chlor-silylester $\text{Me}_2\text{ClSi}[-\text{OOC} \cdot \text{COO-SiMe}_2-]_n\text{Cl}$ als auch unlöslicher Oxalsäure-dimethylsilylen-ester $[-\text{Me}_2\text{Si-OOC} \cdot \text{COO-}]_n$ neben Diäthylammonium-chlorid und Chlorwasserstoff.

Als Beispiel einer trimolekularen Reaktion mit der Möglichkeit der freien Wahl des bei der Umsetzung mitwirkenden dritten Agens ist die Gewinnung eines Trimethylsilyl-derivates von Acetamid, $\text{Me}_3\text{SiNHCOME}$ oder $\text{Me}_3\text{SiOC}(\text{NH})\text{Me}$, nach



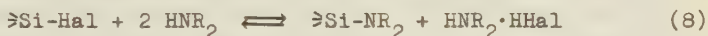
anzusehen. Da die Reaktion jedoch beim Austausch von Triäthylamin gegen Pyridin ausblieb, muß damit gerechnet werden, daß das Amin

[†]) s. Fußnote S. 137.

nicht nur die Funktion der Säurebindung erfüllt, sondern durch primäre Anlagerung an das Silicium die Reaktion an Stelle des schwächer nukleophilen Säureamids einleitet.

b.) Substitution von Halogen durch Aminogruppen.

Bei der Darstellung von Aminosilanen >Si-NR_2 aus Halogensilanen >Si-Hal und Aminen HNR_2 wird normalerweise nach



die doppelte molare Menge an Amin benötigt. Es wurden im wesentlichen das Problem der sterischen Hinderung der obigen Reaktion (8) und generell anwendbare Methoden zur Umgehung der sich daraus ergebenden Schwierigkeiten behandelt.

Um beispielsweise Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ darzustellen, wurde zunächst die Aminogruppe, da dies bei Triphenyl-chlor-silan Ph_3SiCl nicht möglich ist, in die Cl-reicheren Verbindungen Diphenyl-dichlor-silan Ph_2SiCl_2 und Phenyl-trichlor-silan PhSiCl_3 eingeführt. Durch Grignardierung der erhaltenen Aminosilane Diphenyl-diäthylamino-chlor-silan $\text{Ph}_2\text{SiCl}(\text{Nät}_2)$ und Phenyl-diäthylamino-dichlor-silan $\text{PhSiCl}_2(\text{Nät}_2)$ gelangte man zu der gesuchten Verbindung $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$.

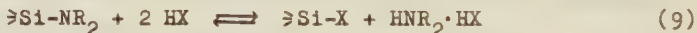
Ein weiteres, allgemein anwendbares Verfahren, sterische Reaktionshinderung zu überwinden, besteht darin, die Umsetzungen statt von Chlorsilan ausgehend mit einem Partner durchzuführen, dessen Acylrest leichter abgegeben wird. Im einfachsten Fall wird dies bei Verwendung von Brom- oder Jodsilan geschehen. Tetrakis-(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ konnte auf diese Weise aus Silicium-tetrabromid und Dimethylamin mit 70 % Ausbeute dargestellt werden. Schrittweiser Ersatz von Brom gegen die Dimethylamino-gruppe gelingt hierbei weniger gut - Ausbeute 35 % Methylamino-tribrom-silan $\text{SiBr}_3(\text{NMe}_2)$ - als der von Chlor gegen die Dimethyl- und Diäthylamino-gruppe.

Das Verfahren zur Darstellung von Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ gemäß (8) konnte weiterhin **wesentlich** verbessert und analog konnte Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Nät}_2)_2$ gewonnen werden.

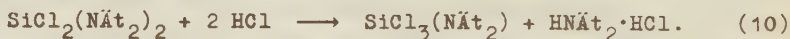
2. Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen.

a.) Einwirkung von starken Säuren.

Entsprechend der Darstellung von Aminosilanen nach (8) werden auch für deren Umkehrung gemäß

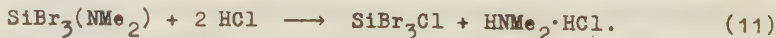


im Normalfall 2 Mol Säure benötigt. Der Ersatz mehrerer Aminogruppen im gleichen Molekül erfolgt annähernd schrittweise, d.h. ohne scharfe Abgrenzung der einzelnen Reaktionsschritte, wie sich am Beispiel der Reaktion von Bis(diäthylamino)-dichlor-silan $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ mit Chlorwasserstoff zeigen ließ:

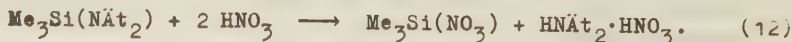


Die Ausbeute liegt mit ca. 50 % in der Größenordnung, die bei einem entsprechenden schrittweisen Austausch von an Silicium gebundenem Chlor gegen die Diäthylamino-gruppe ebenfalls erreicht wurde.

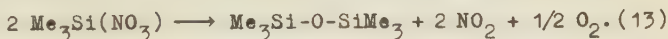
Während nach üblichen Herstellungsverfahren, beispielsweise für gemischte Acylsilane $\text{SiX}_n\text{Y}_{4-n}$, oftmals eine Reihe verschiedener Komponenten auftritt, die sich u.U. schwer trennen lassen, erschien es mit Hilfe der Substitution von Aminogruppen geeigneter Aminosilane durch die entsprechenden freien Säuren möglich, bestimmte gewünschte Stoffe frei von Nebenprodukten herzustellen. Aus Dimethylamino-tribrom-silan $\text{SiBr}_3(\text{NMe}_2)$ und Chlorwasserstoff wurde neben Dimethylammonium-chlorid so erwartungsgemäß Tribrom-chlor-silan SiBr_3Cl erhalten:



Die Reaktion (9) eignete sich ferner zur Gewinnung thermisch instabiler Verbindungen, da sie auch bei tiefer Temperatur glatt abläuft. Durch sie war z.B. der Trimethylsilyl-ester der Salpetersäure $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$ zugänglich:



Die Verbindung zersetzte sich, wahrscheinlich nach einem der Pyrolyse von Carbonsäure-silylethern SiOOCR vergleichbaren $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus, schon bei Raumtemperatur langsam, beim Sieden innerhalb kurzer Zeit gemäß:



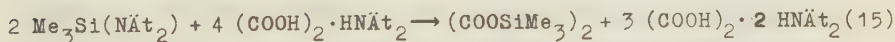
Auf (12) analoge Weise erhaltener Salpetersäure-trichlorsilyl-ester $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{NO}_3)$ konnte nicht isoliert werden, weil sich dieser schon bei wesentlich tieferer Temperatur unter Gasentwicklung heftig zersetzte.

b.) Einwirkung von mittelstarken Säuren.

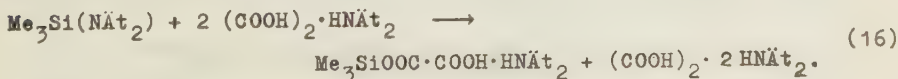
Nach den geschilderten Versuchen mit starken Säuren wurden Dicarbonsäuren und ihre Derivate, also mittelstarke Säuren mit Aminosilanen umgesetzt. Oxal- und Malonsäure bildeten mit Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ neben sauren Diäthylammoniumsalzen ihre Bis(trimethylsilyl)-ester gemäß:



Allerdings sind auch saure dicarbonsäure Ammoniumsalze zur Reaktion mit überschüssigem Aminosilan befähigt. Aus Diäthylammonium-hydrogenoxalat $(\text{COOH})_2 \cdot \text{HNät}_2$ und Trimethyl-diäthylamino-silan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)$ erhält man bei längerem Erhitzen 80 % der nach

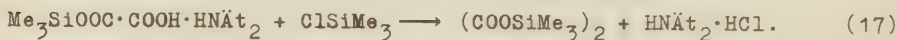


möglichen Menge an Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$. Nach kurzzeitigem mäßigem Erwärmen der Komponenten war dagegen nur eine ätherunlösliche Verbindung entstanden, welcher die Struktur eines Diäthylammonium-salzes der Trimethylsilyl-oxalsäure zugeschrieben werden kann:



Für das Vorliegen dieser Verbindung sprach eine exo-

therm verlaufende Umsetzung des nach (16) erhaltenen Salzgemisches mit Trimethyl-chlor-silan unter Bildung von Oxalsäure-bis-(trimethylsilyl)-ester:

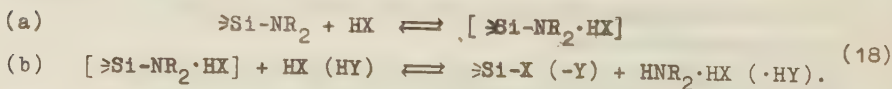


Das Entstehen der gleichen Verbindung $(\text{COOSiMe}_3)_2$ nach (15) unter im Vergleich zu (16) verschärften Reaktionsbedingungen kann als Reaktion des trimethylsilyl-oxalsauren Diäthylamins mit sich selbst an Stelle des Trimethyl-chlor-silans in (17) gedeutet werden.

Dimethyl-bis(diäthylamino)-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ setzte sich mit Oxalsäure in Äther ebenfalls um, die Produkte waren jedoch darin und in anderen Lösungsmitteln nicht löslich. Durch Hochvakuum-Sublimation war nur saures Diäthylammonium-oxalat abzutrennen, während sich der demnach jedenfalls darüber hinaus vorhandene Oxalsäure-dimethylsilylen-ester $[\text{Me}_2\text{SiO}_4\text{C}_2]_n$ bei dieser Behandlung bereits zersetzte.

Außerdem konnten nach (9) die Trimethylsilyl-ester der N-Diäthyl-oxamidsäure, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, und der Äthyloxalsäure, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$, dargestellt werden.

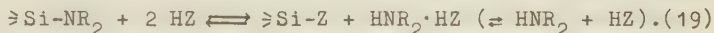
Hinsichtlich des Chemismus der Substitution von Amino-gruppen in Aminosilanen durch freie Säuren wird aus den bisher beschriebenen Ergebnissen der Einwirkung von Dicarbonsäuren und ihren Derivaten auf Trimethyl-diäthylamino-silan primäre Anlage-rung der Säure an das Aminosilan gefolgert. Unmittelbar darauf folgt die rascher verlaufende Abspaltung eines Amin-Moleküls unter der Mitwirkung eines zweiten Säure-Moleküls, welches nicht notwendig gleicher Art wie das zuerst angelagerte sein muß:



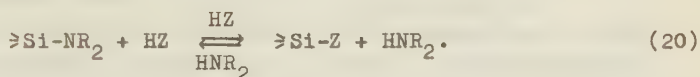
c.) Einwirkung von schwachen Säuren.

Versuche mit Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ und der schwachen Säure HCN wie auch frühere Untersuchungen mit

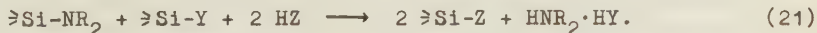
Schwefelwasserstoff und verschiedenen Aminosilanen wiesen auf eine Aciditäts-Abhängigkeit der Umsetzung nach (9) hin, womit jedoch nur bestätigt wurde, daß die Ausbildung stabiler Ammoniumsalze in erster Linie eine Verschiebung des Gleichgewichts (9) auf die rechte Seite bewirkt ($K_{HZ} \ll K_{HX}$):



Bei Verwendung sehr schwacher Säuren ($K < 10^{-7}$) wird also die Substitution von Aminogruppen in Aminosilanen durch Acylgruppen in ihrer unveränderten Form allenfalls als reversible Verdrängungsreaktion (unter Einbeziehung des (8) entsprechenden Prozesses der Substitution von Acylgruppen in Acylsilanen durch Aminogruppen) verifizierbar:

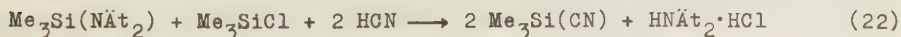


Weitaus günstiger erscheint es jedoch, das Verfahren derart zu modifizieren, daß das Amin HNR_2 in dem Maße, wie es sich bildet, unmittelbar durch chemische Reaktion aus dem Gleichgewicht (19) bzw. (20) entfernt wird. Am vorteilhaftesten geschieht dies, wenn damit eine stetige Regenerierung des Ausgangsmaterials $\geq \text{Si-NR}_2$ verbunden ist, indem ein Silylderivat $\geq \text{Si-Y}$ ($K_{HY} > K_{HZ}$, normalerweise $Y = \text{Cl}$) in einer der Aminkomponente $\geq \text{Si-NR}_2$ äquimolaren Menge dem Reaktionsgemisch zugefügt wird:

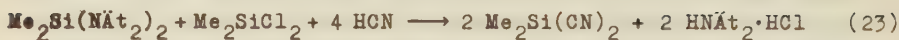


Weil nun aber der Ablauf der Reaktion (21) überwiegend auch in anderer Reihenfolge (Primärschritt: $\geq \text{Si-Y} + \text{HZ} \rightleftharpoons \geq \text{Si-Z} + \text{HY}$) erfolgen kann, gestattet diese Variante auch die Darstellung von Silylderivaten protonaktiver Verbindungen, wie Alkoholen, Aminen, Amiden usw.

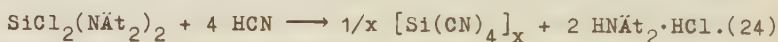
Nach dem obigen Prinzip wurden Trimethyl-(iso)cyanosilan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CN})$:



und Dimethyl-di(iso)cycano-silan $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$:



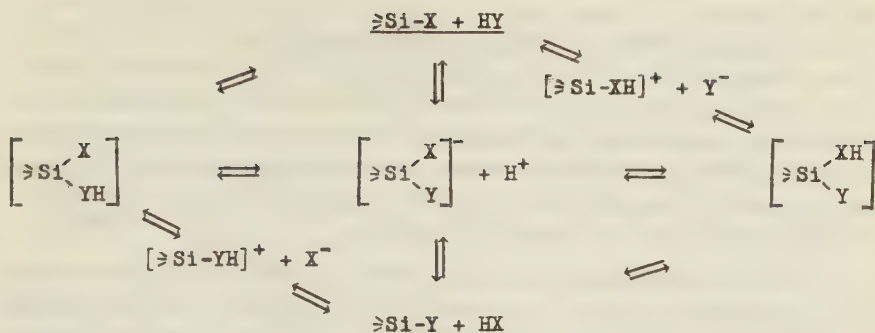
dargestellt. Letzteres polymerisierte bereits beim Erhitzen auf oberhalb 200° . Demgemäß konnte bei Raumtemperatur ein Tetra(iso)-cyano-silan $\text{Si}(\text{CN})_4$ schon nicht mehr in monomerer, sondern nur in polymerer Form erhalten werden. Für dessen Darstellung wurde statt eines äquimolaren Gemisches von SiCl_4 und $\text{Si}(\text{Nät}_2)_4$ die Verbindung $\text{SiCl}_2(\text{Nät}_2)_2$ zur Umsetzung mit Blausäure verwendet:



d.) Chemismus der Umsetzung von Aminosilanen mit Säuren.

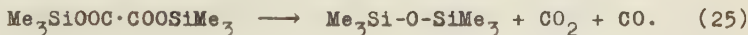
In abschließenden Umsetzungen unter besonderen sterischen Verhältnissen mit Triphenyl-diäthylamino-silan $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Nät}_2)_2$ und Tetrakis(dimethylamino)-silan $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ einerseits und Pikrinsäure $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ und 4,6-Dinitro-o-kresol $\text{HO}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$ andererseits ließ sich nachweisen, daß der Ersatz an Silicium gebundener Aminogruppen durch Acylreste mittels freier Säuren durch den Übergang eines Protons auf das Aminosilan eingeleitet wird. Die mit der Protonanlagerung einhergehende Lösung der (d-p) π -Bindung, die vorher zwischen Silicium und Amin-Stickstoff bestand, wird dann offenbar durch Anlagerung des Anions zu einer ähnlichen bipyramidalen Struktur, wie sie für den Übergangszustand anderer Substitutionsreaktionen im vorhergehenden Abschnitt 1. beschrieben wurde, ausgeglichen. Insbesondere entspräche ein solches Zwischenprodukt weitgehend dem Primär-Addukt der Amin-Anlagerung an Acylsilan.

Das nachfolgend wiedergegebene Schema soll die Vielfalt der im Zwischenstadium der nukleophilen Substitution mit einiger Wahrscheinlichkeit auftretenden Strukturen andeuten. Die durch Doppelpfeil gekennzeichneten Übergangsmöglichkeiten zwischen einzelnen Strukturen besitzen für die verschiedenen Reaktionstypen unterschiedliches Gewicht und werden durch Mitwirkung dritter Teilchen zusätzlich beeinflusst:

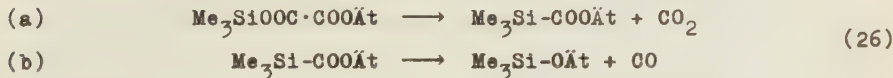


3. Pyrolyse von Dicarbonsäure-silylethern.

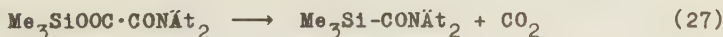
Carbonsäure-silylester $\geq\text{Si-OAc}$ zersetzen sich beim Erhitzen intermolekular zu Siloxan $\geq\text{Si-O-Si}\leq$ und Säureanhydrid Ac_2O . Dementsprechend entstehen aus Oxalsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $(\text{COOSiMe}_3)_2$ bei dessen Pyrolyse außer Hexamethyl-disiloxan $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$ noch CO_2 und CO :



Wie in diesem Falle ähnlich der freien Säure, jedoch im Gegensatz zu allen bisher bekannten Carbonsäure-silylethern, spaltet sich der Silylester der Äthylloxalsäure, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{COO}\ddot{\text{A}}\text{t}$, gemäß:



im Verhältnis (26a) : (26b) $\sim 3 : 1$, während der Silylester der N-Diäthyl-oxamidsäure, $\text{Me}_3\text{SiOOC} \cdot \text{CON}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, in Analogie zu (26a) quantitativ nach



decarboxyliert wird.

Hexamethyl-disiloxan tritt bei (26) und (27) nicht auf,

so daß für die Pyrolyse der Silylester von Oxalsäure-derivaten - und demgemäß wohl auch der von Oxalsäure selbst - auf einen andersartigen, vermutlich intramolekularen Reaktionsverlauf geschlossen werden kann, wie er auch für die freie Oxalsäure wahrscheinlich erscheint. S_N1 -Reaktionen sind in der Silicium-Chemie bisher nicht nachgewiesen worden, doch wird ein solcher Mechanismus außerdem noch bei Reaktionen von Addukten mit mehr als 4 Liganden am Silicium für möglich gehalten.

Auf keinerlei Analogie, weder in der Silicium- noch in der organischen Chemie, weist dagegen die Pyrolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $CH_2(COOSiMe_3)_2$ hin. Sichergestellt ist dabei nur das Auftreten von Fumarsäure-bis(trimethylsilyl)-ester $Me_3SiOOC-CH=CH-COOSiMe_3$ und CO_2 , während für ein weiteres Produkt nur die Bruttozusammensetzung mit $C_{21}H_{58}O_7Si_6$ angegeben werden kann. Das Ultrarot-Spektrum dieser bei 92-95° siedenden Substanz zeigt eine Carbonylbande im gleichen Bereich wie beim Malonsäure-bis(trimethylsilyl)-ester und weitere Übereinstimmungen mit dessen Spektrum, sowie das Vorliegen von Si-O-Si-Bindungen an.

Literaturverzeichnis.

- 1) W. KOSSEL, Ann. Phys. (4) 49, 229 (1916).
- 2) G.N. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 38, 762 (1916).
- 3) N.V. SIDGWICK, The Electronic Theory of Valency, Oxford Univ. Press, London 1927.
- 4) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca 1960.
- 5) C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1953.
- 6) F. BASOLO u. R.G. PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley & Sons, New York 1958.
- 7) A.A. FROST u. R.G. PEARSON, Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, New York 1953.
- 8) V. GOLD, J. chem. Soc. 1956, 4633.
- 9) L. WILPUTTE-STEINERT, P.J.C. FIERENS u. H. HANNAERT, Bull. Soc. chim. Belg. 64, 628 (1955).
- 10) F.P. PRICE, J. Amer. chem. Soc. 69, 2600 (1947).
- 11) H. GILMAN u. G.E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. 73, 3404 (1951).
- 12) a. H. GILMAN u. S.P. MASSIE JR., J. Amer. chem. Soc. 68, 1128 (1946);
b. R.N. MEALS, J. Amer. chem. Soc. 68, 1880 (1946).
- 13) a. C.G. SWAIN, R.M. ESTEVE JR. u. R.H. JONES, J. Amer. chem. Soc. 71, 965 (1949);
b. H.H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5802 (1951);
c. A.D. ALLEN, J.C. CHARLTON, C. EABORN u. G. MODENA, J. chem. Soc. 1957, 3668;
d. A.D. ALLEN u. G. MODENA, J. chem. Soc. 1957, 3671;
e. C.R. HAUSER u. C.R. HANCE, J. Amer. chem. Soc. 73, 5846 (1951);
f. H. GILMAN, A.G. BROOK u. L.S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 75, 4531 (1953);
g. W.S. TATLOCK u. E.G. ROCHOW, J. Amer. chem. Soc. 72, 528 (1950).
- 14) a. L. KAPLAN u. K.E. WILZBACH, J. Amer. chem. Soc. 77, 1297 (1955);
b. L.H. SOMMER u. Mitarb., 135. Meet. Amer. chem. Soc., Apr. 1959, Abstr. Nr. 62/63; Angew. Chem. 71, 532 (1959).
- 15) L.H. SOMMER u. C.L. FRYE, J. Amer. chem. Soc. 81, 1013 (1959).
- 16) L.H. SOMMER, O.F. BENNETT, P.G. CAMPBELL u. D.R. WEYENBERG, J. Amer. chem. Soc. 79, 3295 (1957).
- 17) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 72, 147 (1960).
- 18) L.H. SOMMER u. O.F. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1008 (1957).
- 19) H.C. BROWN u. M. BORKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 74, 1894 (1952).
- 20) U. WANNAGAT, R. SCHWARZ, H. VOSS u. K.G. KNAUFF, Z. anorg. Chem. 277, 73 (1954).

- 21) Th. MOELLER, Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1952, S. 626.
- 22) U. WANNAGAT, Bericht zur wissenschaftl. Tagung anlässlich des 10-jährigen Bestehens des Fonds d. chem. Industrie, München 1960, S. 46.
- 23) P. BUCHHEIT, Dissertation, Univ. München 1942.
- 24) a. R.E. MONTONNA, J. Amer. chem. Soc. 49, 2114 (1927);
b. H. MÜHLBAUER, Diplomarbeit, Univ. München 1953;
c. A. POHLMAYER, Diplomarbeit, Univ. München 1956.
- 25) F.C. LANNING, J. Amer. chem. Soc. 75, 1596 (1953).
- 26) C. EABORN, J. chem. Soc. 1950, 3077.
- 27) M.G. WORONKOW u. B.N. DOLGOW, Z. Obsh. Khim. 24, 1082 (1954). C.A. 1955, 8791.
- 28) F. FEHÉR u. A. BLÜMCKE, Chem. Ber. 90, 1934 (1957).
- 29) I.G. KHASKIN, Sbornik Statei Obshchei Khim. 2, 1534 (1953). C.A. 1955, 4505.
- 30) a. D.P. CRAIG, A. MACCOLL, R.S. NYHOLM, L.E. ORGEL u. L.E. SUTTON, J. chem. Soc. 1954, 332;
b. F.G.A. STONE u. D. SEYFERTH, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 112 (1955).
- 31) J. GOUBEAU, Angew. Chem. 69, 77 (1957).
- 32) H. KRIEGSMANN u. W. FÖRSTER, Z. anorg. Chem. 298, 212 (1959); H. KRIEGSMANN, Z. anorg. Chem. 299, 138 (1959).
- 33) K. HEDBERG, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 (1955).
- 34) a. D.W. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. 80, 5924 (1958);
b. E. EBSWORTH, Spectrochim. Acta (London) 13, 202 (1958);
c. J. GOUBEAU u. J. JIMÉNEZ-BARBERA, Z. anorg. Chem. 303, 217 (1960).
- 35) R. SCHWARZ u. K.G. KNAUFF, Z. anorg. Chem. 275, 176 (1954).
- 36) S.W. KANTOR, J. Amer. chem. Soc. 75, 2712 (1953).
- 37) R.O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 (1944).
- 38) Y. ETIENNE, Compt. rend. 235, 966 (1952).
- 39) E.G. ROCHOW, Einführung in die Chemie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 69.
- 40) W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 78 f.
- 41) C. FRIEDEL u. A. LADENBURG, Lieb. Ann. Chem. 145, 174 (1867).
- 42) U. WANNAGAT, F. BRANDMAIR, W. LIEHR u. H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. Chem. 302, 185 (1959).
- 43) a. K.A. ADRIANOW, A.A. ŽDANOW u. A.A. BOGNOWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 94, 697 (1954); J. allg. Chem. (russ.) 27, 2073 (1957);
b. B.N. DOLGOW, W.P. DAWYDOWA u. M.G. WORONKOW, J. allg. Chem. (russ.) 27, 921 (1959); 27, 1593 (1957). C. 1959, 8112.
- 44) T.A. BITHER, W.H. KNOTH, R.V. LINDSEY JR. u. W.H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 80, 4151 (1958).

- 45) E. KONRAD, O. BÄCHLE u. R. SIGNER, Lieb. Ann. Chem. 474, 276 (1929).
- 46) L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. 78, 753 (1948).
- 47) O. WALLACH, Lieb. Ann. Chem. 214, 271 (1882).
- 48) R.A. BENKESER u. R.G. SEVERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1424 (1951).
- 49) A.G. BROOK u. R.J. MAURIS, J. Amer. chem. Soc. 79, 971 (1957).
- 50) a. A.G. BROOK u. H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 2322 (1955);
b. A.G. BROOK, J. Amer. chem. Soc. 77, 4827 (1955).
- 51) R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2412 (1883).
- 52) a. A. DINGLINGER u. E. SCHRÖER, Z. physik. Chem. (A) 179, 401 (1937); (A) 181, 375 (1938);
b. J.A. KING, J. Amer. chem. Soc. 69, 2738 (1947).
- 53) B.R. BROWN, Quart. Rev. 5, 131 (1951).
- 54) H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem. 61, 1088 (1957).
- 55) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 15, Teil C, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 5-6.
- 56) U. WANNAGAT u. H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 71, 574 (1959).
- 57) A. HARDEN, J. chem. Soc. 51, 40 (1887).
- 58) J.E. REYNOLDS, J. chem. Soc. 55, 474 (1889).
- 59) H. BREEDERVELD u. H.J. WATERMAN, Research, London, 5, 537 (1952).
- 60) A.B. BURG u. E.S. KULJIAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 3101 (1950).
- 61) a. S. SUJISHI u. S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. 76, 4631 (1954);
b. S. SUJISHI u. S. WITZ, J. Amer. chem. Soc. 79, 2447 (1957).
- 62) E.A.V. EBSWORTH u. H.J. EMELEÚS, J. chem. Soc. 1958, 2150.
- 63) H. GILMAN, B. HOFFERTH, H.W. MELVIN u. G.E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5767 (1950).
- 64) H. BREEDERVELD u. H.J. WATERMAN, Research, London, 6, Corresp. 1 (1953).
- 65) R.O. SAUER u. R.H. HASEK, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946).
- 66) W.R. TROST, Canad. J. Chem. 29, 877 (1951).
- 67) O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3738 (1908).
- 68) A. STOCK u. K. SOMIESKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 740 (1921).
- 69) E. LARSSON u. R. MÄRIN, Acta Chem. Scand. 5, 964 (1951).
- 70) W. BURGEMEISTER, Dissertation, Univ. München 1957.
- 71) H. KAUTSKY u. H.P. SIEBEL, Z. anorg. Chem. 273, 113 (1953).
- 72) C.S. MINER JR., L.A. BRYAN, R.P. HOLYSZ JR. u. G.W. PEDLOW JR., Ind. Eng. Chem. 39, 1368 (1947).
- 73) W.C. SCHUMB u. H.H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 59, 651 (1937).
- 74) R. SCHWARZ u. U. GREGOR, Z. anorg. Chem. 241, 395 (1939).
- 75) G. JANDER u. H. WENDT, Z. anorg. Chem. 258, 1 (1949).

- 76) a. M. SCHMEISSER, Angew. Chem. 67, 493 (1955);
b. M. SCHMEISSER u. K. BRÄNDLE, Angew. Chem. 69, 781 (1957).
- 77) M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 71, 220 (1959).
- 78) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. 23, Verlag Chemie, Berlin 1936, S. 367 f.
- 79) H.J. EMELEUS, A.G. MADDOCK u. C. REID, J. chem. Soc. 1941, 353.
- 80) C. EABORN, J. chem. Soc. 1949, 2755.
- 81) J.J. MC BRIDE JR. u. H.C. BEACHELL, J. Amer. chem. Soc. 74, 5247 (1952).
- 82) a. M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3224 (1955);
b. M. PROBER, J. Amer. chem. Soc. 78, 2274 (1956).
- 83) A.G. MAC DIARMID, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 88 (1956).
- 84) R. WIPPERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 767 (1874).
- 85) C. BEDEL, Bull. Soc. Chim. 35, 339 (1924).
- 86) U. KERSCHER, Dissertation, Univ. München 1960, S. 54.
- 87) H. EMELEUS, M. ONYSZCHUK u. W. KUCHEN, Z. anorg. Chem. 283, 74 (1956).
- 88) A. KACZMARCZYK u. G. URRY (Abstr. 136. Meet. Amer. chem. Soc.); Angew. Chem. 72, 173 (1960).
- 89) C.S. LEONARD, J. Amer. chem. Soc. 43, 2618 (1921).
- 90) U. WANNAGAT u. F. VIELBERG, Z. anorg. Chem. 291, 310 (1957).
- 91) R. CASS u. G.E. COATES, J. chem. Soc. 1952, 2347.
- 92) HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. 11/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, S. 26.
- 93) K. HERTWIG, Dissertation, Univ. München 1945.
- 94) a. E. WIBERG, Fiat Review, Bd. 23, Anorg. Chem. I., S. 125 f.;
b. J. GOUBEAU, Fiat Review, Bd. 23, Anorg. Chem. I., S. 216 f.
- 95) H. GILMAN, R.N. CLARK, R.E. WILEY u. H. DIEHL, J. Amer. chem. Soc. 68, 2728 (1946).
- 96) CHAO-LUN TSENG u. TSUNG-YI CHAO, Science Reports Natl. Univ. Peking 1 (Nr. 4), 21 (1936).
- 97) L. WEISS u. H. SIEGER, Z. analyt. Chem. 119, 245 (1940).
- 98) J.F. HYDE u. R.C. DE LONG, J. Amer. chem. Soc. 63, 1194 (1941).
- 99) A. MICHAELIS u. K. LUXEMBOURG, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 714 (1896).
- 100) L. OELKERS, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1566 (1889).
- 101) A. WEDDIGE, J. prakt. Chem. (2) 10, 193 (1874).
- 102) L. GATTERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 186 (1889).
- 103) G. LUNGE u. H. REY, Z. ang. Chem. 4, 167 (1891).
- 104) C. CONTZEN-CROWET, Bull. Soc. chim. Belg. 35, 165 (1926).
C. 1926 II, 1126.
- 105) K.H. SLOTTA, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1028 (1934).

Lebenslauf.

Am 28.2.1926 wurde ich, Joachim H u n d e c k , als Sohn des Bankdirektors Paul Hundeck und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Marquardt, in Hindenburg/Oberschlesien geboren.

Ostern 1932 trat ich in die Volksschule I in Katscher, Kr. Leobschütz/Oberschlesien ein und wurde vier Jahre später in die Eichendorff-Oberschule für Jungen in Katscher aufgenommen. Hier erlangte ich im Februar 1944 das Zeugnis der Reife.

Im März 1944 wurde ich zur Wehrmacht einberufen und geriet im April 1945 in russische Kriegsgefangenschaft, aus der ich bereits im November des gleichen Jahres wegen Krankheit wieder entlassen wurde.

Nachdem ich ein Semester lang am Wiederaufbau der Universität mitgearbeitet hatte, wurde ich im Wintersemester 1948 zum Studium für das Höhere Lehramt mit der Fächerverteilung Biologie, Chemie und Geographie zugelassen. Nach sechs Semestern änderte ich mein Studienziel und studierte fortan Chemie. Im Februar 1953 legte ich das Diplom-Vorexamen und im Mai 1955 das Diplom-Hauptexamen ab. Im Jahr vorher, im April 1954, hatte ich die med.-techn. Assistentin Hildegard Kascha geheiratet.

Die Diplom- und Doktorarbeit führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg durch. Im Juni 1956 wurde mir eine Assistentenstelle übertragen.

